

S. Jankovic

B. Boev

T. Serafimovski

**MAGMATISM AND TERTIARY MINERALIZATION OF THE KOZUF
METALOGENETIC DISTRICT, THE REPUBLIC OF MACEDONIA
WITH PARTICULAR REFERENCE TO THE ALSAR DEPOSIT**

**МАГМАТИЗАМ И ТЕРЦИЕРНА МИНЕРАЛИЗАЦИЈА ВО
КОЖУФСКАТА МЕТАЛОГЕНЕТСКА ОБЛАСТ ВО МАКЕДОНИЈА
СО ПОСЕБЕН ОСВРТ НА НАОЃАЛИШТЕТО АЛШАР**

Stip Штип
1997

Reviewed by: Рецензенти:

Academic Stevan Karamata Академик Стеван Карамата
Prof. Dr Risto Stojanov Проф. Др Ристо Стојанов

Editor in chief: Одговорен уредник:

Prof. Dr Blazo Boev Проф. Др Блажо Боев

Language editor: Лектура:

Vangel Karagunov Вангел Карагунов

Technical editor: Технички уредник:

Jordan Zivanovic Јордан Живановић

Published by: Издавач:

Faculty of Mining and Geology - Stip Рударско-геолошки факултет-Штип

Copies Тираж:

500 500

Printed by: Печатница:

"Daskal Kamce" Kavadarci "Даскал Камче" - Кавадарци

Cover page: Корица:

Panoramic view of the Alsar Панорама на Алшар

Year: Година:

1997 1997

ISBN: 9989-615-05-4

CONTENTS

Introduction	
Geology of the Kozuf district	2
Structural and Volcanic Characteristics of the Kozuf District	9
Magmatism of the Kozuf district	18
Volcanic rocks of the Kozuf district	19
Petrology	20
Mineralogy	31
Isotopic age of igneous rocks	39
Genesis of the volcanic rocks of the Kozuf district	41
The Serbo-macedonian metallogenic province and Kozuf metallogenic district: Similarities and differences	45
ALSAR Sb-As-Tl-Au deposit	58
Antimony-arsenic mineralization at Smrdliva Voda	133
Ore field of Dudica	134
References	257

СОДРЖИНА

Вовед	
Геологија на Кожуфската област	146
Структурни и вулканолошки карактеристики на Кожуфската област	153
Магматизам на Кожуфската област	160
Вулканизам на Кожуф Планина	161
Петрологија	162
Минералологија	176
Изотопска старост	181
Генеза на вулканските карпи на Кожуфската област	184
Српско-македонска металогенетска провинција и Кожуфска магматско-металогенетска област: Сличности и разлики	187
АЛШАР- Sb-As-Tl-Au наоѓалиште	196
Рудни појави кај Смрдлива Вода	248
Рудно поле Дудица	249
Литература	257

Introduction

The Kozuf metallogenetic district formed in the marginal parts between the Republic of Macedonia and the Aridai region in northern Greece. Hence, the most appropriate name for this metallogenetic unit would be Kozuf - Aridai area.

This Monograph presents, in a synthesized manner, results of investigations carried out so far in the territory of the Republic of Macedonia. The part that is situated in the terrane of Greece is poorly investigated and studied, particularly in the domain of its ore mineralization. Some investigations, however, were carried out in the sector of Voros.

The Monograph includes detailed investigations of petrologic features of the Kozuf magmatic complexes carried out by Blazo Boev, as well as regional features of the metallogeny in Kozuf as part of a larger metallogenic unit in south-east Europe. Particular reference is given to the geochemical metallogenetic features of the Sb-As-Tl-Au Alsar deposit that belongs to this metallogenic district and shows a number of specific mineralogic, geochemical and metallogenetic features that make it a unique deposit in the world.

Since the Alsar deposit is insufficiently investigated, results presented in this Monograph should be considered as preliminary. Detailed and systematic examinations are in progress.

The Monograph presents the results of the implementation of a research scientific project on Alsar financed by the Ministry of Science of Republic of Macedonia.



Fig. 0. Panoramic view of the Kozuf Mountain (Photo B.Boev)
Сл. 0. Панорама од Планината Кожуф (Фото Б.Боев)

GEOLOGY OF THE KOZUF DISTRICT

Geologically viewed the Kozuf district is built of several geologic formations distributed in several stratigraphic complexes:

- A complex of Precambrian metamorphic rocks
- A complex of Paleozoic metamorphic rocks
- A complex of Triassic-Jurassic sedimentary rocks
- A complex of Upper-Cretaceous sedimentary rocks
- A complex of Upper-Eocene rocks
- A complex of Pliocene sediments and pyroclasts and
- A complex of Quaternary sediments

The geologic structure also includes magmatic rocks represented by

- A complex of metamorphosed rhyolites and pyroclasts
- A complex of serpentinized ultramafic rocks
- A complex of basic igneous rocks, and
- A complex of volcanic of calc-alkaline suites.

Fig.1. shows the geologic map of the Kozuf district.

The complex of Precambrian metamorphic rocks is built of albitic gneisses and marbles situated in the vicinity of the Mala Rupa metamorphic block on the east. On the west (Mount Kozuf) the complex is built of gneisses and micaschists located in the Elen Supe tectonic block.

Gneisses and marbles have been found in the tectonically emersion block at Mala Rupa, west of the village of Konsko. Rakicevic and Pendzerkovski (1970) determined a Precambrian age, but Mersier (1973) reported Mesozoic or Triassic age for the rocks.

Gneisses are developed in the lower, but marbles in the upper parts of the complex. The gneisses of the lowermost part are albites with pronounced porphyroblastic texture, whereas those of the upper parts have amphibolite-biotitic composition with lenses of micaschists and cipolines. Besides albite, they contain potassium feldspar-microcline. They also contain coloured minerals such as amphibole, biotite, chlorite and mica.

Marbles are medium to large-grained rocks built of calcite. They overlie gneisses and grade into cipolines and calc-schists and along with gneisses comprise one metamorphic complex. The marble horizon is estimated at 600 m, while the horizon of gneisses at approximately 1000 to 1500 m thick.

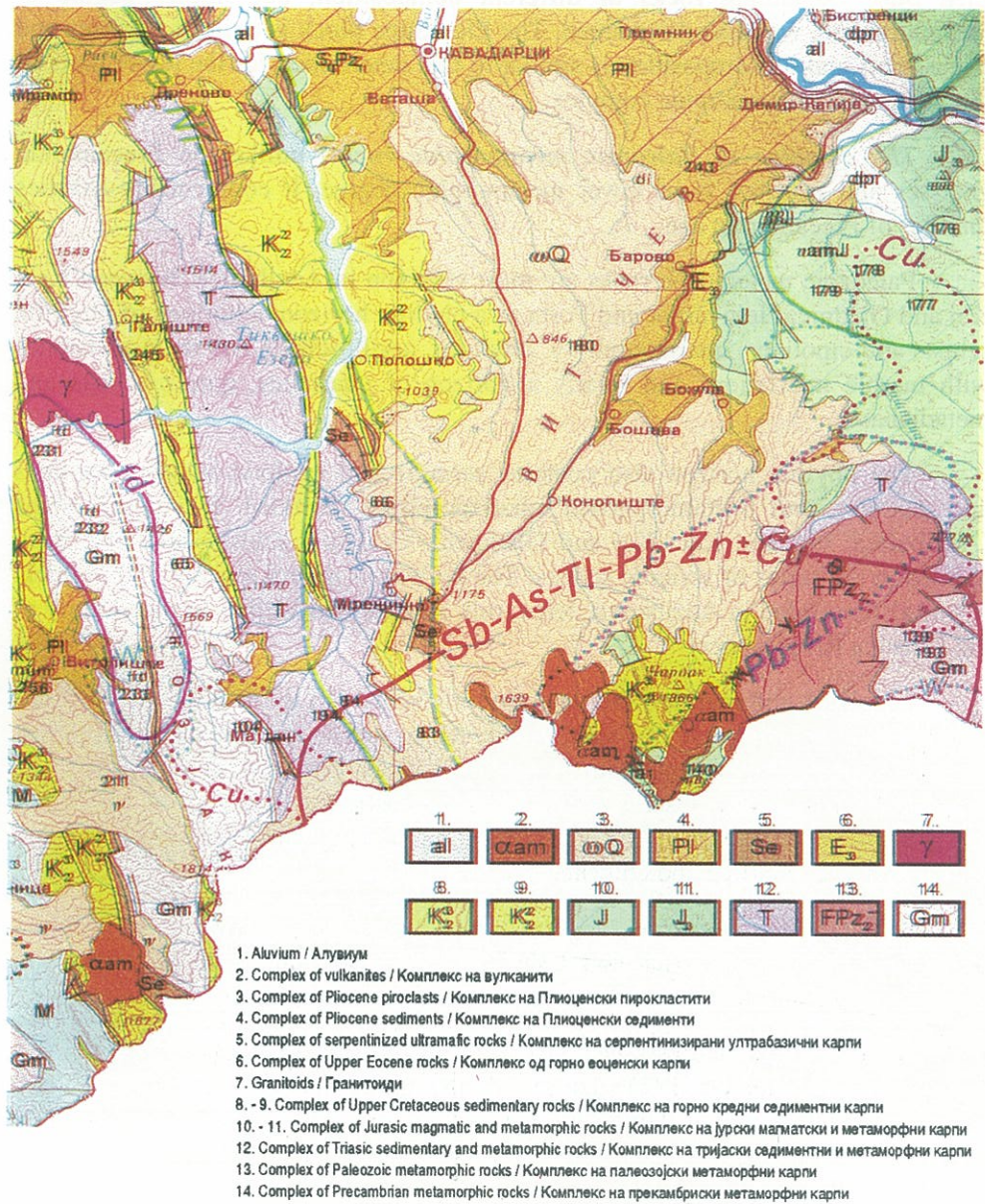


Fig. 1. Geologic Map of the Kozuf district (Боев, 1988)

Сл.1. Геолошка карта на Кожуфската област (Боев, 1988)

Besides the metamorphic rocks in the Mala Rupa block in the western flank of the Vardar zone and the Pelagon (Kozjak Mt), a block of metamorphic rocks - Elen Supe containing rocks of different composition, but similar degree of metamorphism, was also determined. The Elen Supe block is built of gneisses and micaschists and its composition is similar to that determined for the lower parts of the Pelagonian metamorphic complex.

The complex of Paleozoic metamorphic rocks, unlike the Precambrian gneisses and marbles, is of lower metamorphic degree. It conformably overlies marbles of Precambrian age.

Paleozoic metamorphic rocks are most common in Adzibarica, between Keci Kaj and Gladnica, Jelovarnik and Porta as a phyllite horizon, a horizon of phyllitic schists and cipolines, quartzporphyry, phyllites, argilloschists and metasandstones with marble intercalations and finally a horizon of quartzites, quartz schists and metadiabases.

The phyllite horizon also contains sericitic and epidotic schists, cipolines and marbles and metamorphosed quartzporphyry intruded by quartz veins (Adzibarica, between Keci Kaj and Gladnica). Graphitic schists have also been noticed in the series of sericitic schists. The horizon is approximately 750 m thick. It was also revealed in Adzibarica, Jelovarnik and Porta as well as in the vicinity of the Dushnica River source.

Cipolines and marbles alternate phyllitic schists in the horizon of cipolines and phyllitic schists west of Flora, Alcak, Ursa and Jelovarnik along the River Dosnica course. They are overlain by schistose quartz porphyry distinguished as a separate horizon. They possess micro porphyroblastic texture, built of sericitized and kaolinized feldspars of albitic composition. They also contain potassium feldspar, quartz, epidote and chlorite.

A horizon of quartzites and metasandstones was determined in Boulska Reka near Dina, Kalugjerica and Usevica. It also contains meta diabases with sporadic sulphide mineralization.

Rakicevic and Pendzervovski (1970) determined these metamorphic rocks as early Paleozoic. Mersier (1973) determined the age of this series and that of Porta as Jurassic based on the degree of metamorphism and because it concordantly overlies the Mala Rupa - Tsena series which he determined as Triassic.

Upper Cretaceous limestones overlie the horizon of phyllites, argilloschists and metasandstones with intercalations of marbles in the upper course of the River Dosnica.

sediments that overlie the basement of various geologic formations. They overlie Upper Eocene sediments between Barovo and Krnjevo. They are present as large-grained conglomerates and clayey sandstone sediments (between the villages of Dolna Bosava and Krnjevo).

Gravel sediments have been determined in the basement of the tuffs near the village of Gorna Bosava in the valley of the River Nistaica above the village of Cemersko. There are sands and clayey sands with intercalations of sand-clays or clayey sediments over the series of conglomerates near Krnjevo which itself is overlain by clayey carbonate rocks.

Marls overlain by clayey sand and clayey carbonate sediments with large amounts of fossil residues, bones and fauna (of mammals) occur near the village of Barovo. The last skeletons of this fauna were found in the topmost level of these clastic lacustrine sediments in diatomaceous earth beneath volcanic sediments - tuffs near Stukovi Orai in the vicinity of the village of Barovo (Garevski, 1960). The age of the sediments was determined as lower part of the Upper Pliocene based on the fauna (Izmailov, 1960). Radovanovic (1930) determined the age of these sediments as Pontian.

The Pliocene clastic sediments in the southern parts of the basin end with a travertine and lie immediately beneath the pyroclastic sediments (above the village of Boula).

Pyroclastic sedimentary rocks cover Pliocene lacustrine sediments in the south parts of the basin near Vitacevo and Gatenovo. In the southmost part they overlie the rocks of the northern slopes of Mount Kozuf and extend along the Macedonian - Greek border, south of the village of Mrezicko. In the north they extend close to the town of Kavardci and Dolni Disan (south of Negotino). The final tuffs and conglomerates can be seen in the vicinity of the village of Radnja. The volcanic sediments are from several meters up to several hundred meters thick.

A horizon of agglomerative tuffs overlain by a horizon of fine-grained volcanic ashes and glass occurs in close proximity to the Kokliski Monastery in the valley of the River Luda Mara over the clastic lacustrine sediments present as carbonate clayey material. The latest horizon of volcanic sediments consists of brecciated well banded volcanic tuffs - pyroclasts. The largest blocks of volcanic rocks were found in the north slopes of Mount Kozuf, beneath the volcanic craters and domes (above the village of Radnja and Bara, in the vicinity of Gladnica, Ametkova Glava and Konopiste).

The complex of Quaternary sediments: Large amounts of significant Quaternary terraces are found right of the River Konska. The layers are 20 to 30 m thick. They are large-grained sediments consisting of rounded fragments, built mainly of gneisses, marbles and quartz that formed from crystalline rocks from the

vicinity of Mala Rupa and Keci Kaj. These terrace sediments were completely worked out - washed for gold during ancient period that is noticeable in the terrain.

Larger terrace sediments are not noticed along the valley of the River Dosnica because of the steep river sides. However, today's terrace layers can be found in the river bed. Traces of washed out river terraces can be seen in individual parts, particularly in the lower river course at the end of the cliff below the village of Dren.

Quaternary tuff sediments (20 meters thick) can be seen near the village of Sermenin in an area of approximately 200 to 300 meters in size. They are located in the mouth of the River Belica and the River Sermeninska. Similar tuffs can be seen in the River Boulska near Dina.

The River Bosava with its tributaries brings mainly volcanic material, because it passes through volcanic sedimentary series in its upper and middle courses.

Deluvial coarse-grained clastic sediments overlie the volcanic sediments near Vitacevo. Redeposited volcanic glass and ashes, known as pemza and pumice, as well as redeposited agglomerative tuffs can be noticed along the Mrezicko - Kavadarci road.

The complex of metamorphosed rhyolites and quartzporphyry is located in Paleozoic schists or Jurassic metasediments in Adzibarica and Gladnica (Mersier 1973). It is known that they are interstratified in phyllite horizon conditionally determined as Paleozoic without any stratigraphic data. Quartzporphyry near Bel Kamen and Dve Usi in the vicinity of the villages Konsko and Dudica have also been identified.

Quartzporphyries are greyish-white to green rocks and represent metamorphosed magmatic rocks, or rhyolites and pyroclasts developed, most probably, at the same time period as the sedimentary rocks that formed the phyllites. Such rocks have also been established in the terrains of neighbouring Greece in Kastaneri, south of the village of Uma. Based on data reported by Mersier (1973) they are of Upper Jurassic age. Rakicevic and Pendzervovski (1970) determined these rocks as early Paleozoic.

The complex of serpentized ultramafic rocks is situated in the Studena Voda - Rzanovo - Kumanicevo zone. It represents a tectonic structure on which serpentinites along with Jurassic and Upper Cretaceous metasediments cover Paleozoic and Triassic metamorphic rocks.

Lateritic deposits of nickeliferous iron ore developed over the Rzanovo - Studena Voda zone and along with sediments of the top parts were dynamometamorphosed in conditions of prehnite pumpelite up to greenschist facies (Boev, 1982).

A large mass of serpentized ultramafic rocks is located in the River Mrezicka above the village of Mrezicko. Serpentized masses are also found near Alsar. The serpentinites near Mrezicko and wider are highly tectonized grading, in some parts, into serpentine and talcous schists. Small chromite pods are known in the ultramafic rocks.

Large masses of serpentized ultramafic rocks are also located along the Rzanovo - Studena Voda tectonic zone. Detailed petrologic investigations determined these rocks as dunites and harzburgites. They are almost completely altered to serpentinites and only in some places relicts of fresh ultramafic rocks can be seen. Gabbro pegmatites and rodingites have also been found in the zone.

The complex of mafic igneous rocks is present as gabbro diabase complex that occupies the eastern and north-eastern parts of Kozuf district. Gabbros, diabases and spilites predominate in the complex. Minor intrusions of leucocratic granitic rocks quartzmonzonitic in composition like those in Gornicet were determined in the bordering parts between intrusive mafic rocks - gabbros and effusive rocks - spilites. Granite porphyry dikes were also determined in the mafic rocks near Smokvica, Davidovo and Dren.

Quartzdiorites and granodiorites were identified in the north-west part of the gabbro diabase complex, near the village of Boula and Radnja as well as near Milovan and along the valley of the River Dosnica. Smaller pegmatitic lodes intersecting quartzdiorites or granodiorites were also found near Radnja.

Tajder (1939) carried out detailed petrologic investigations of the gabbros of this complex and determined the following major types: wehrlite, troctolite, olivine gabbro, gabbro-eucrite, uralite-gabbro, diorite and quartzdiorite, basalts and diabases.

The easternmost parts of the gabbro diabase complex on both sides of the River Vardar (from Demir Kapija to Udovo) and even further to Gevgelija are represented by diabases, spilites and keratophyre. Spilites are the most abundant among them.

Karamata (1973) gave the basic genetic assumptions related to this gabbro diabase complex. He reports that Dren - Boula gabbro diabase complex is a product of multi stage extrusions of large amounts of basaltic magma forming, first, the diabase spilite parties. Later, the prompted new masses intruded beneath the diabase crust (rarely intersecting it) forming new diabase spilite extrusions. The intruded igneous masses partially differentiated, but the tectonic processes and magma pulsations precluded magma differentiation.

Structural and Volcanic Characteristics of the Kozuf District

The Kozuf district is a large volcanic complex situated in the south of the Republic of Macedonia. It spreads in the area of Mount Kozuf.

According to the regional geologic setting of the Balkans, it is part of the Vardar zone.

In the east the Kozuf district is limited by a fault zone which is the west border of the Demir Kapija - Gevgelija gabbro diabase ophiolite massif. In the west it is bordered by a fault zone that separates the Pelagonian massif and the Vardar zone.

The location of this volcanic complex in the Kozuf - Kilis transverse zone (Arsovski, Ivanov, 1977) and the intersection with the Vardar zone indicates a central type volcanism, activated on the tectonic intersection formed by the reactivated regional fault structures of Vardar strike (NW - SE to N - S) and the Kozuf - Kilis (E - W) fault structure formed during the neotectonic period. This type of volcanism is characterized by ring-radial structures.

A schematic morphostructural map of the Kozuf district, was made using the analysis of satellite scanograms, aerophotos and geologic data obtained by field investigations (Fig.2). The neotectonic fault structures grouped into three systems.

A fault system of Vardar strike are reactivated fault structures, the oldest being those of NW - SE and the youngest of N - S orientation. Products of both incipient and major phases of volcanic activity are located along these faults. Intensive hydrothermal activity (in the area of Dudica and Alsar) of N - S strike took place affecting the products of incipient volcanic activity.

A system of faults of NE - SW to E - W strike. This system is relatively younger than the Vardar system manifesting recent seismic activity. The intersection between this fault system and faults of Vardar strike points to the younger and final volcanic activity in the Kozuf district.

Ring structures are represented by several morphologically negative shapes (that can be seen in scanograms) and a positive structure in the area of Dudica. The area of the most striking negative ring structure (Vasov Grad-Mrezicko-Topli Dol-Rozden-Alsar) is built mainly of volcanic material but it also includes Pliocene as well as Triassic and Cretaceous sedimentary material. This composition, the concentric shape and radial pattern of internal rupture structures, the type of drainage indicate that this large ring structure is a collapse caldera.

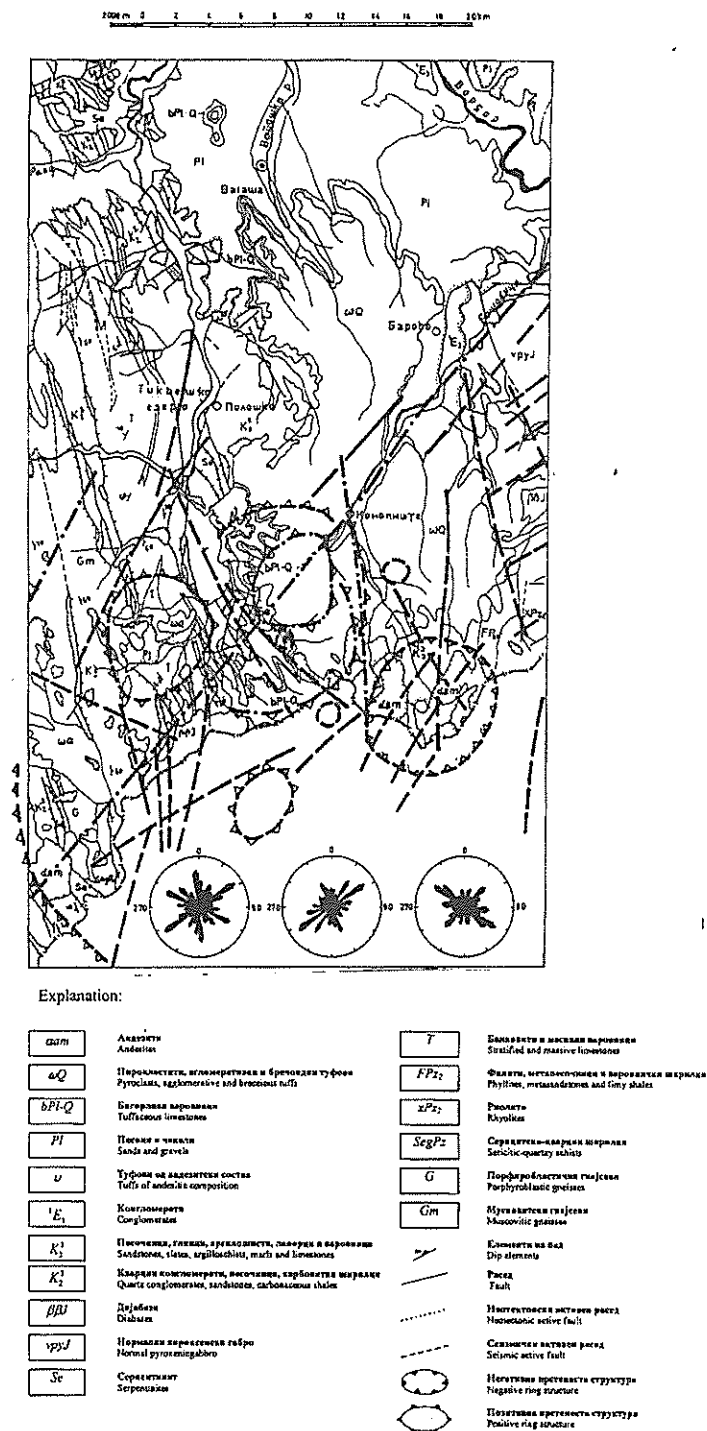


Fig. 2. Morphostructural Map of the Kozuf district - Schematic (Boev, 1988)
Сл.2. Морфоструктурна карта на Кожуфската област - шематски (Боев, 1988)

The Dudica positive ring structure can not be seen in scanograms, but it can clearly be defined by field investigations and analyses such as drainage system. Most probably the volcanic activity started in the area of this positive structure (Stara Mircevica). The products of initial volcanic activity are hydrothermally altered and covered by the products of later and final volcanic activity. The volcanic activity in the Kozuf district started in the Miocene and the isotopic age of rocks was determined as 12.1 m.y. (Troesch and Frantz, 1994)

The volcanic characteristics of the Kozuf district were determined by field investigations and analyses of plane photographs. The volcanic activities produced volcanic necks, frozen supply channels, large quantities of pyroclastic material. Lava flows and development of typical volcanic domes have not been identified. This results from the nature of the magmatic activity and the composition of magma that gave the material for the rocks during the final phases of differentiation.

The magmatic activity included intermediary, occasionally acidic, magma which was immobile and fairly rich in volatile components. This led to a rapid closure of supply channels resulting in a large explosive phase during volcanic activities. This is proved by the large presence of pyroclastic and epiclastic material such as lacustrine tuffs, conglomerates, volcanic glass and ashes. The large amounts of borone and fluorine in the volcanic rocks from Kozuf points to the existence of a long duration of emanation phase in the evolution of this volcanism.

A review of some specific geologic cross-sections through products of volcanic activity will be given for better interperatuaion of the volcanologic characteristics of the volcanism.

The Katuniste geologic cross-section (Fig. 3) is most distant from the centres of volcanic activity and starts from the marginal parts of the Tikves valley (in the vicinity of Kavadarci) and extends to the Vitacevo plateau.

Lacustrine Neogene sediments with no volcanic materials in them, present as sands and sandy clays (with carbonate or limestone parties in the top parts) can be noticed along the Luda Mara River valley up to the Vitacevo plateau.

Neogene lacustrine sediments with no volcanic material disappear at peak of about 470 meters. They are overlain by epiclastic sediments and rocks present as conglomerates. Fragment in the conglomerates are rounded and partially sorted. They are present as volcanic rocks that correspond to latites and quartzlatites.

The series of epiclastic conglomerates is overlain by lacustrine deposited tuff with pemsas. Pronounced stratification can be noticed in the series. Pemsas are redeposited material and epiclasts are rounded and partially sorted. They are overlain by a series of lacustrine deposited tuff with epiclasts of 2 mm to 64 mm in

size and clearly pronounced stratification. Epiclasts are represented by fragments of volcanic rocks. This series underlies a lacustrine deposited white tuff of pronounced stratification.

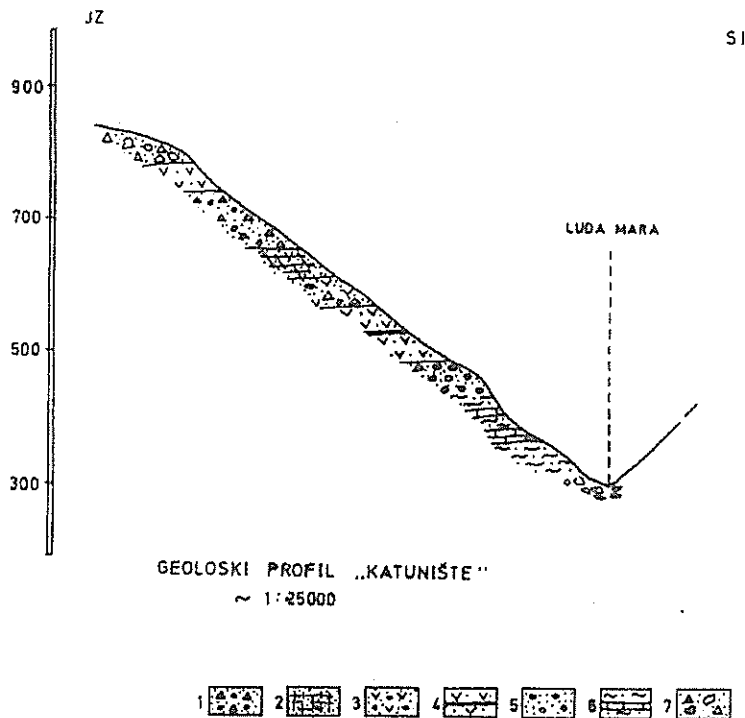


Fig.3. Geological cross-section of Katuniste (Boev, 1988)

1. Conglomerate tuff; 2. Lacustrine deposited tuff; 3. Lacustrine deposited tuff with epiclaste larger than 2 mm but smaller then 64 mm in size; 4. Lacustrine deposited tuff with pemsas; 5. Epiclastic conglomerate; 6. Sands, clays and limestones; 7. Alluvium,

Сл. 3. Геолошки профил Катунисте (Боев, 1988)

1. Конгломератчен туф; 2. Лакустриски депониран туф; 3. Лакустриски депониран туф со епикласти чија величина е поголема од 2 мм а помала од 64 мм; 4. Лакустриски депониран туф со пемза; 5. Епикластични конгломерати ; 6. Песоци, глини и варовници; 7. Алувион

A horizon of conglomerate tuffs with epiclasts present as large fragments of volcanic rocks occurs before reaching the Vitacevo plateau. Epiclasts are not rounded in shape and their size has not been sorted.

Based on general geologic characteristics it can be inferred that the material was deposited in water environmnet with pronounced redeposition due to the large distance of the profile from the centres of volcanic activity.

The Parnapes - Vitacevo geologic cross-section, (Fig. 4) is located close to the centres of volcanic activities. From the River Parnapes valley further on to the Vitacevo plateau, Neogene lacustrine sediments with no volcanic material are identified. They are found as sands, sandy clays and limestones in the top parts.

Neogene sediments disappear at approximately 470 m sea level. They are overlain by lacustrine deposited tuff with epiclasts of 2 mm to 64 mm in size. Epiclasts are present as fragments of volcanic materials of clearly pronounced stratification.

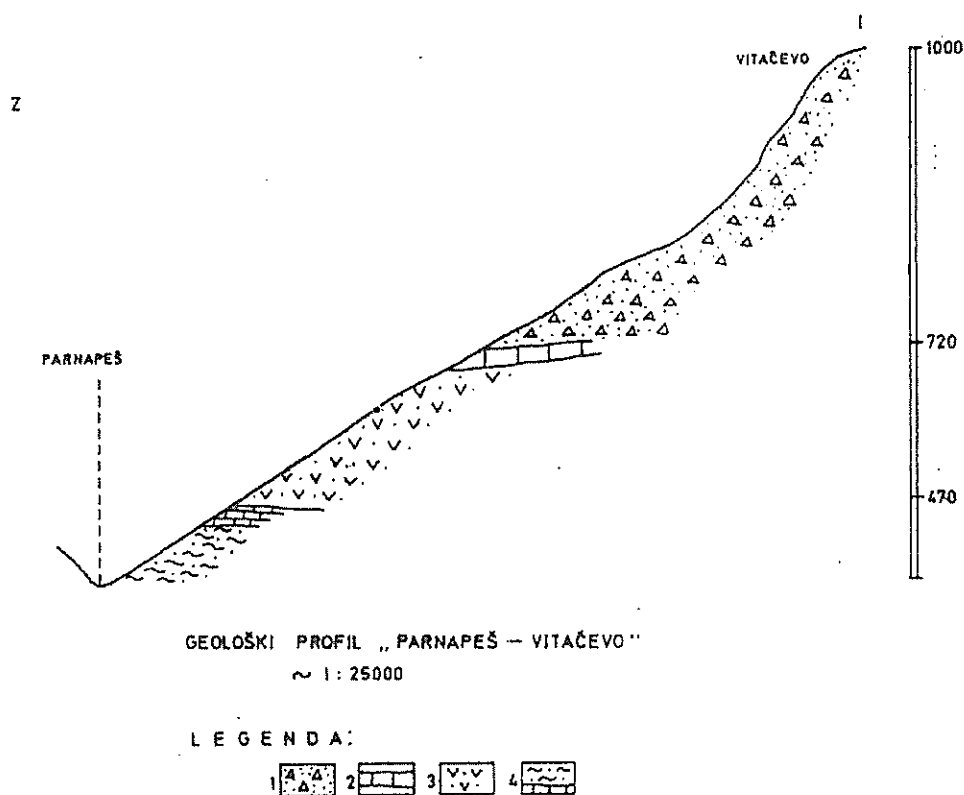


Fig.4. Geologic cross-section of Parnapes-Vitacevo (Boev, 1988)

1. Conglomerate tuff; 2. Lacustrine deposited tuff; 3. Lacustrine deposited tuff with epiclaste larger than 2 mm but smaller then 64 mm in size; 4. Sands, clays, snady clays;

Сл. 4. Геолошки профил Парнапеш-Витачево (Боев, 1988)

1. Конгломератчен туф; 2. Лакустриски депониран туф; 3. Лакустриски депониран туф со епикласти чија величина е поголема од 2 мм а помала од 64 мм; 4. Песоци, глини, песковити глини

This series is overlain by white lacustrine deposited tuff overlain by a series of conglomerate tuff. The epiclasts vary in size and are mainly unrounded. Stratification is pronounced in the lower parts of the series, whereas in its upper parts (above the level of 900 meters) stratification can not be noticed and the series has characteristics of pyroclastic breccia.

The Barovo-Vitacevo geologic cross-section (Fig. 5) is located near the village of Barovo. It is not close to the centres of volcanic activity. Neogene lacustrine sediments with no volcanic material can be seen in the area between the village of Barovo and the Vitacevo plateau. Sediments are found as clays, sands and sandy clays with carbonate sediments occurring in some of them.

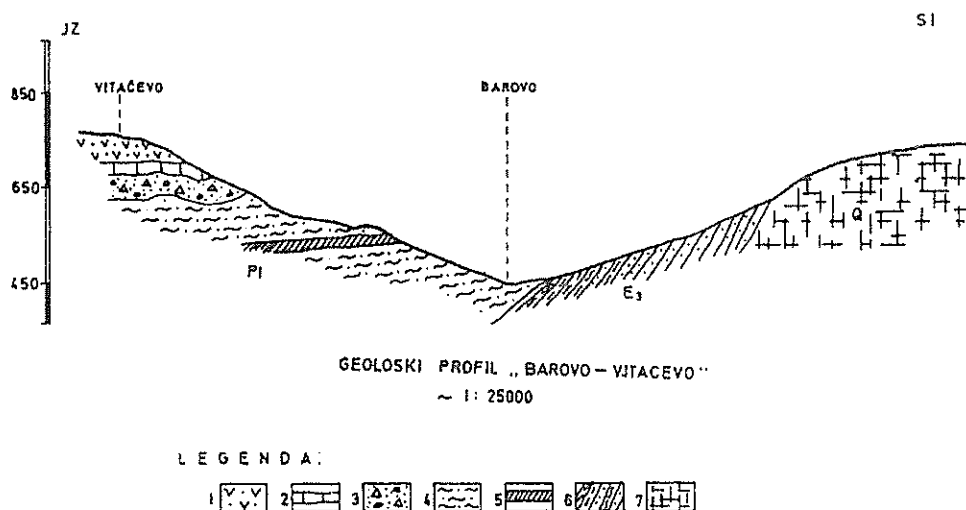


Fig.5. Geologic cross-section Barovo-Vitacevo (Boev, 1988)

1. Conglomerate tuff; 2. Lacustrine deposited tuff; 3. Lacustrine deposited tuff with epiclasts larger than 2 mm but smaller than 64 mm in size; 4. Neogene lacustrine sediments; 5. Tuffs; 6. Eocene marls; 7. Quartzites

Сл. 5. Геолошки профил Барово-Витачево (Боев, 1988)

1. Конгломератчен туф; 2. Лакустриски депониран туф; 3. Лакустриски депониран туф со епикласти чија величина е поголема од 2 мм а помала од 64 мм; 4. Неогени езерски седименти; 5. Бигрови; 6. Еоценски лапорци; 7. Кварцити

Sediments are overlain by a horizon of lacustrine tuff with epiclasts of over 2 mm to 64 mm in size. Stratification is distinctly pronounced and epiclasts are partially rounded. The horizon is overlain by a series of white lacustrine tuff with clearly expressed stratification that itself is overlain by a series of conglomerate tuff of unrounded and unsorted epiclasts. Presence of epiclastic breccias can be noticed in the top parts of the series.

The Bosava geologic cross-section (Fig. 6) is situated close to the centres of volcanic activities near the village of Bosava.

A series of Neogene sediments with no volcanic material represented by sands, sandy clays and carbonate travertine on the top was established near the village of Bosava. The series is overlain by a deposited lacustrine tuff with epiclasts of various sizes. The stratification is clearly pronounced. There are horizons with pemsas intercalations of epiclastic provenance. It is overlain by a series of lacustrine tuff. The uppermost party of the cross-section consists of conglomerate tuffs without pronounced stratification that look like pyroclastic breccia. The absence of stratification in the series is due to filling of the lacustrine basin and transportation of the material by the violent flows.

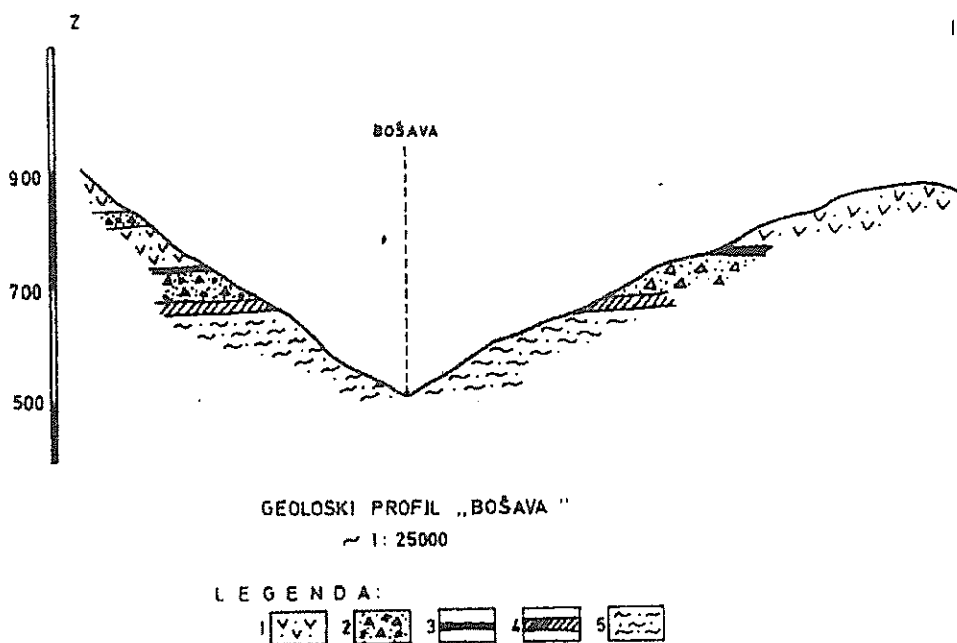


Fig. 6. Geologic cross-section of Bosava (Boev, 1988)

1. Conglomerate tuff; 2. Lacustrine deposited tuff; 3. Deposited lacustrine tuff with epiclaste presence of various seizes; 4. Pemsas; 5. Tufas; 6. Neogene lacustrine sediments;

Сл. 6. Геолошки профил Бошава (Боев, 1988)

1. Конгломератчен туф; 2. Лакустриски депониран туф; 3. Лакустриски депониран туф со епикласти чија величина е најразлична; 4. Пемза; 5. Бигрови; 6. Неогени езерски седименти;

The Studena Voda - Prasnik geologic cross-section is located close to the centres of volcanic activity and to the Prasnik volcanic neck (Fig.7).

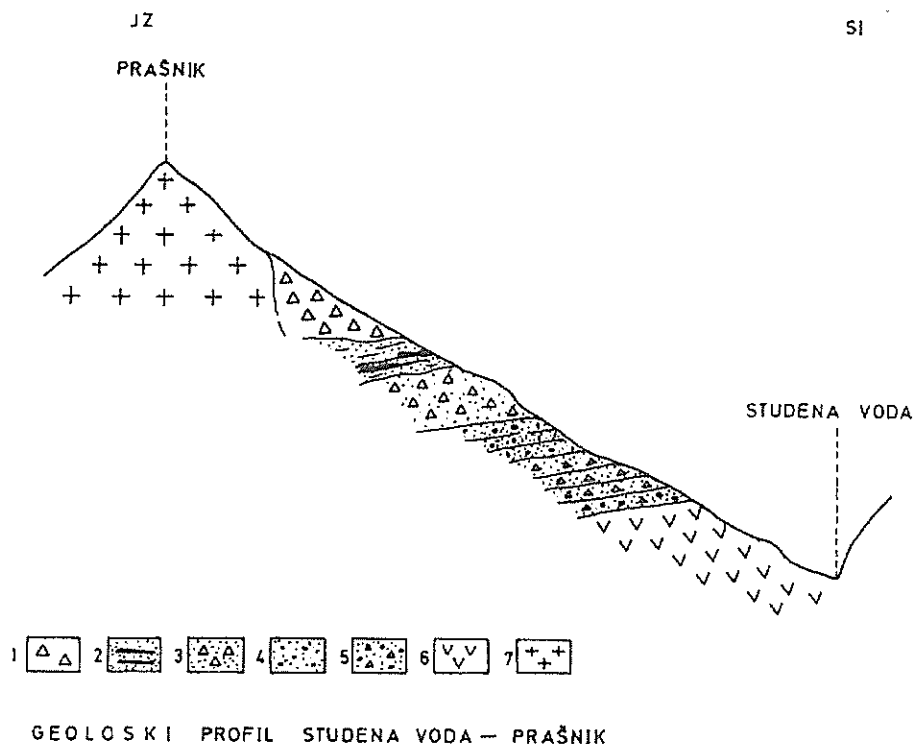


Fig. 7. Geologic cross-section Studena Voda-Prasnik (Boev, 1988)

1. Epiclast blocks of volcanic rocks; 2. Lacustrine tuff with pемза; 3. Lacustrine tuff with epiclasts of various sizes; 4. Lacustrine tuff; 5. Lacustrine tuff with epiclasts of 2 to 64 mm in size; 6. Serpentinite; 7. Primary volcanic rocks

Сл. 7. Геолошки профил Студена Вода-Прашник (Боев, 1988)

1. Блоквите епикласти од вулкански карпи; 2. Лакустриски депониран туф со присуство на пемза; 3. Лакустриски депониран туф со присуство на епикласти со најразлична големина; 4. Лакустриски депониран туф; 5. Лакустриски депониран туф со присуство на епикласти со величина од 2 до 64 мм; 6. Серпентинити; 7. Примарни магматски карпи;

The area of the Studena Voda deposit is composed of serpentinites overlain by a horizon of lacustrine tuff with unrounded epiclasts of 2 mm up to 64 mm in size, represented by fragments of volcanic rocks. The series is overlain by a horizon of white lacustrine tuff, which itself is overlain by a series of lacustrine tuff with epiclasts of various sizes. The epiclasts are unrounded and unsorted with clear stratification. The series is overlain by lacustrine tuff with presence of pемза. The uppermost part of the cross-section consists of blocks of volcanic

rocks formed as a result of weathering of volcanic necks or frozen supply channels.

Based on the composition of the aforementioned geological cross-sections that pass through the volcanic-sedimentary materials the following conclusions can be drawn:

1. Recurrence of individual series of epiclastic and pyroclastic materials within the volcanogene sedimentary series in the Kozuf district indicates the polyphase or repetition volcanic activities.

2. Deposition of voluminous quantities of volcanic material took place in water environment and successive filling of Tikves Lake.

3. The level of the Vitacevo peneplane or peak 900 meters, is the highest mark in the Neogene Tikves Lake within the vertical movements in the last 5 million years.

4. Based on analyses carried out of volcanic activities it can be inferred that these volcanoes had an increased explosive phase in their evolution.

The multistage activity of the volcanoes or the recurrence of volcanic activities is due to the nature of volcanoes and magma characteristics. Magma was intermediary to acid in nature and fairly immobile and rich in volatile components. The slight mobility resulted in very rapid closing of supply channels and in an increase of concentration of volatile components inside volcanic sources. When internal pressure due to increased amount of volatile components became very high, a phase of destruction of volcanic domes and increased volcanic activity followed as a result. Large amounts of pyroclastic material came down the volcanic slopes as voluminous hot masses of broken material, hot gases and vapours. This volcanic material flowed into Lake Tikves and started its filling. The lack of typical volcanic bombs in the sedimentary series indicates that there was no lava throws in the air, nor catchment of molten lava along the volcanic slopes.

Volcanic destruction or the moment of volcanic opening is accompanied by an explosion of gases forming silicate foam that is more acid than the volcanic material. This foam or *penza* along with the pyroclastic material erupted into the air and the surrounding slopes and deposited in the coastal portions of the lake.

When volatile components come out, the internal pressure decreases due to volcanic destruction. This will result in a decrease in the intensity of explosive activity and grade into poor emanation phase or a phase of eruption of gases, vapour and volcanic ashes and complete the volcanic activity due to a closure of supply channels.

The period of weak emanation phase and termination of volcanic activity is followed by erosion of volcanic shapes. Rapid flows entrained voluminous

amounts of pyroclastic material from volcanic slopes and deposited it to neighbouring lake forming various kinds of epiclastic sediments.

The activity of lake erosion resulted in erosion of volcanoes and large cuts of volcanic necks in the marginal parts of the lake in the foot of the volcanoes. This slightly rounded material of various sizes deposited in the coastal part of the lake and mixed with materials brought from the slopes of neighbouring volcanoes.

Inside the lake, sedimentation processes gave the primary pyroclastic material characteristics of lacustrine deposited tuffs and epiclasts. The presence of pumice in individual epiclastic horizons points to the phenomenon of its resettling along with other primary pyroclastic material. The end of the volcanic activities is marked by the occurrences of diatoms in the formation of Lake Tikves. Today they can be found as a horizon of diatomaceous earth in the epiclastic materials.

MAGMATISM OF THE KOZUF DISTRICT

The magmatic complex of the Kozuf district is a segment of the widespread magmatic activity in the petrographic province formed in the Vardar zone and the Serbo-Macedonian Mass.

General features of the petrographic province. - During the Tertiary, from the Eocene to the Pliocene, granodioritic magmas in this terrain intruded and extruded to the surface in individual tectonic zones. The evolution of this magmatism was first reported by Ilic (1962), and later shown in detail by Karamata (1962), and Karamata and Djordjevic (1980). The principal geochemical features of this magmatism were given by Karamata (1984) and Antonovic and Filipovic (1987), and individual areas were investigated in detail by Boev (1988) and Serafimovski (1990).

The Tertiary magmatism in the the Vardar zone and the Serbo-Macedonian Mass took place after closure of the Mesozoic oceanic basin (Karamata, 1983). This closure is due to the approach of the Dinaride slab and the Carpatho-Balkan block to the Serbo-Macedonian mass and the successive collision of the continental segments (Dimitrievic, 1974, Karamata, 1975, 1981). The process related to subduction during Dogger and Upper Jurassic was accompanied by calc-alkaline magmatism during the Middle and Upper Cretaceous in the Carpatho-Balkanides.

Following-up continental collision resulted in thickening of the continental crust and its intrusion into the upper envelop and isostatic upliftings. Discontinuous compression caused temporary melting of the basal parts of the

continental crust and mixing with larger or smaller amounts of material from the envelop (Knezevic et al., 1989). These pulsations and tectonomagmatic activities took place in the Oligocene, Miocene and Pliocene for several times (Thompson et al., 1982).

Magmas were distributed in individual areas, most commonly, in the middle parts of arch-dome structures and formed volcano-plutonic belts. Rocks formed from granodiorite, quartzdiorite to quartzmonzonite magmas and built intrusive bodies of various sizes and very large and small volcanic complexes. Rocks occur at and / or near the surface due to upliftings of individual tectonic blocks and the intensity of erosion. However, these complexes can be interpreted as volcano-plutonic complexes in which deep intrusive parts are sometimes revealed by deep erosion processes.

Generally viewed, these rocks occur in two belts that join in their middle parts (the area of Kopaonik) and separate to the north and northwest and southeast and south- southeast. These belts are not connected to one geologic unit, and are located on both sides of the ophiolite belt and intersect the geotectonic units of the Balkan Peninsula - the Dinarides, the Vardar zone and the Serbo-Macedonian mass under a slight angle.

Volcanic Rocks of the Kozuf District

The volcanic rocks formed during the Pliocene along transverse tectonic structures of Vardar strike are revealed on Kozuf and Kozjak Mts. in the southern marginal parts of the Tikves - Mariovo Tertiary basin. Volcanic activity is manifested by the occurrence of numerous volcanic heaps which basically represent frozen supply channel, and large masses of pyroclastic materials.

Generally, the volcanic domes are distributed in a zone of east-northeast extension, most commonly on tectonic structures, in the places where they intersect older structures of northwest orientation (the Vardar strike). The transverse tectonic structures are of neotectonic age, formed in the Pliocene and lie parallel to the north margin of the Aegean valley between Thessaloniki and Kavala.

Volcanic activity in Mts. Kozuf and Kozjak is represented as various types of volcanic rocks and volcanoclasts (volcanic breccias, conglomerates and tuffs). Volcanoclasts occur as sedimentary layers in the southern parts of the Tikves-Mariovo Tertiary basin where they comprise the topmost parts of the sediments. In some places the volcanoclasts are 200 to 300 meters thick.

Volcanic rocks are present as alkali basalt (small bodies), quartzlatites (dalenites), andesite-latites (trachyandesites), transitional latite-quartzlatite and

quartzlatite-latite (delenite-latite), as well as latite, trachyte, trachyrhyolites and rhyolites.

The volcanic rocks of Kozuf and Kozjak Mts display greatest similarity to the series of volcanic rocks of the Buchim-Borov Dol ore district, both in their mineralogy and chemical compositions the only difference being in the time period of their formation. Namely, the rocks of Kozuf and Kozjak Mts. formed in the Pliocene, whereas those from Buchim- Borov Dol formed in the Upper Oligocene. The former are extrusive (and explosive), the latter are subvolcanic and subvolcanic to hypoabyssal facies which means that their individual upper parts are eroded deeper.

Petrology. *Alkali basalts* (trachybasalts) are the least abundant rocks in Kozuf district. They are established in the Bara locality near the source of the River Nisava. Similar rocks are found in the wider Tikves basin such as the marginal parts of the valley near the village of Koresnica, near Demir Kapija, Karaudzule on the Negotino-Stip road, near the villages of Debriste, Mrzen, Oraovec and Gaber north of Bojanciste (Tajder, 1940, Boev, 1988).

The basalt of Bara is a dark to black rock of porphyritic texture. It is composed of andesine (with 42% An), amphibole, biotite and augite as phenocrysts and cryptocrystalline groundmass. Chemical analyses (Table 1) show that it is a basic rocks that contains SiO_2 ranging from 50.12 up to 51.20%, containing fairly large amount of MgO - the largest magnesium content among the volcanic rocks of Kozuf. It also contains some alkalis which classifies it as alkali basalt.

Table 1. Chemical composition of alkali basalts of the Kozuf area (%)

	1	2	3
SiO_2	50.12	50.75	51.20
TiO_2	0.65	0.58	0.60
Al_2O_3	16.70	15.86	17.80
Fe_2O_3	1.66	1.58	2.01
FeO	2.39	2.12	2.42
MnO	0.07	0.07	0.06
MgO	10.80	10.50	11.20
CaO	4.42	4.70	4.60
Na_2O	3.05	3.12	3.25
K_2O	3.51	3.45	3.65
P_2O_5	0.33	0.25	0.45
H_2O	6.37	6.50	5.72

The Studena Voda - Prasnik geologic cross-section is located close to the centres of volcanic activity and to the Prasnik volcanic neck (Fig.7).

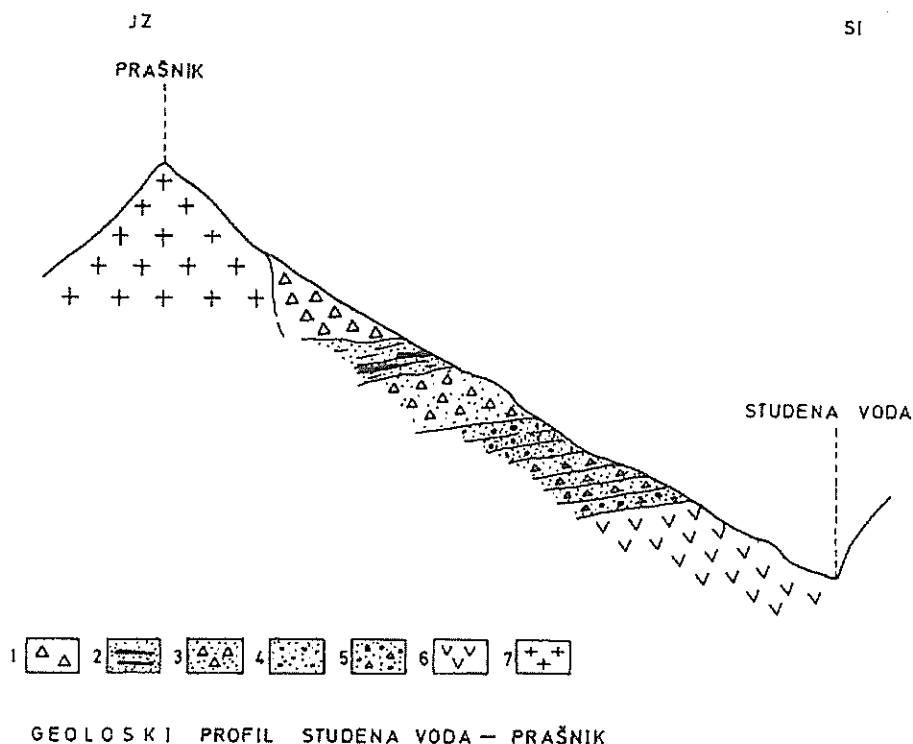


Fig. 7. Geologic cross-section Studena Voda-Prasnik (Boev, 1988)

1. Epiclast blocks of volcanic rocks; 2. Lacustrine tuff with pемза; 3. Lacustrine tuff with epiclasts of various sizes; 4. Lacustrine tuff; 5. Lacustrine tuff with epiclasts of 2 to 64 mm in size; 6. Serpentinite; 7. Primary volcanic rocks

Сл. 7. Геолошки профил Студена Вода-Прашник (Боев, 1988)

1. Блоквите епикласти од вулкански карпи; 2. Лакустриски депониран туф со присуство на пемза; 3. Лакустриски депониран туф со присуство на епикласти со најразлична големина; 4. Лакустриски депониран туф; 5. Лакустриски депониран туф со присуство на епикласти со величина од 2 до 64 мм; 6. Серпентинити; 7. Примарни магматски карпи;

The area of the Studena Voda deposit is composed of serpentinites overlain by a horizon of lacustrine tuff with unrounded epiclasts of 2 mm up to 64 mm in size, represented by fragments of volcanic rocks. The series is overlain by a horizon of white lacustrine tuff, which itself is overlain by a series of lacustrine tuff with epiclasts of various sizes. The epiclasts are unrounded and unsorted with clear stratification. The series is overlain by lacustrine tuff with presence of pемза. The uppermost part of the cross-section consists of blocks of volcanic

fairly rich in light rare earths with respect to heavy rare earths, with amount of rare earths of 280 ppm.

Table 3: Chemical composition (in %) and microelements (in ppm) of the latite and andesite-latite

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	60.86	58.67	59.97	59.68	60.37	60.04
TiO ₂	0.52	0.71	0.62	0.65	0.62	0.62
Al ₂ O ₃	18.20	17.81	17.65	17.38	17.53	17.61
Fe ₂ O ₃	4.64	5.51	4.87	4.97	4.88	4.24
MnO	0.11	0.11	0.09	0.12	0.10	0.07
MgO	1.11	1.50	1.25	2.07	1.18	2.43
CaO	4.10	5.48	4.45	4.58	4.71	5.32
Na ₂ O	4.35	4.05	4.44	4.35	3.83	3.87
K ₂ O	4.75	4.71	4.99	4.76	4.94	4.18
P ₂ O ₅	0.56	0.68	0.73	0.73	0.56	0.16
H ₂ O	0.80	0.78	0.92	0.72	1.28	1.17
Zn	100	80	100	100	90	90
Mo	1	2	1	2	1	1
Ni	20	30	30	20	20	30
Co	20	20	20	20	20	20
Cd	1	1	1	1	1	1
As	13	12	11	10	10	11
Sb	0.9	0.8	0.8	0.9	1	0.9
Se	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1
Sc	10	15	11	12	10	11
Hf	5	6	5	5	5	5
Ta	0.8	0.8	0.7	0.6	0.8	0.9
Th	31	28	29	30	31	31
U	9	8	7	8	9	9
Rb	180	174	154	181	180	174
Zr	210	200	210	210	190	200
Sr	1170	1100	1110	1050	1120	1100
Ba	1760	1800	1850	1750	1850	1800
Cr	25	26	25	26	26	25
W	4	3	4	4	4	3
Cs	41	42	41	42	42	41
La	85	85	95	78	80	81
Ce	157	145	200	210	170	175
Sm	9.1	8.13	11.2	11.1	14.1	13.2
Eu	1.9	2.0	2.1	2.3	2.5	1.9
Tb	0.78	0.75	0.74	0.68	1.11	1.10
Yb	1.85	2.01	2.20	2.50	2.70	2.82
Lu	0.28	0.30	0.31	0.32	0.30	0.29

1. Latite of Dobro Pole; 2. Latite of Crna Tumba;
 3. Latite of Dobro Pole; 4. Latite of Kozjak;
 5. Latite of Kozjak; 6. Andesite-latite of Bela Voda

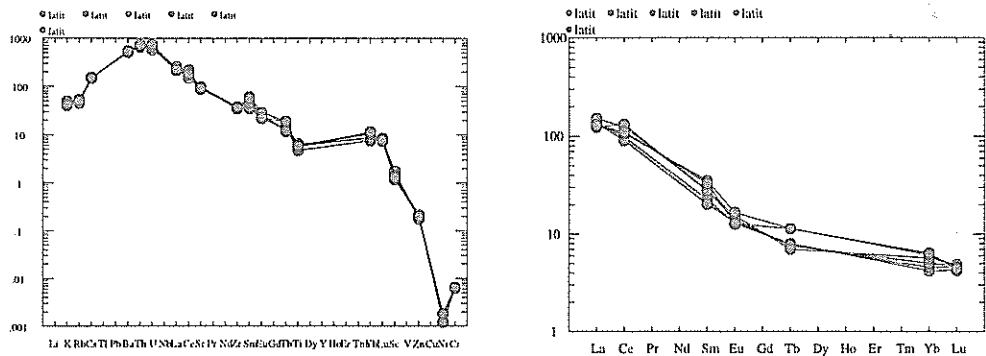


Fig. 8. Distributinot pattern of trace elements and rare earth elements in the latite and andesite-latite of the Kozuf district (Boev, 1988)

Сл. 8. Дистрибуција на ретките елементи и ретките земји во латитите и андезито-латитите од Кожуфската област (Боев, 1988)

Quartzlatites (delenites) are transition varieties to latites. They are the most widespread volcanic rocks in Kozuf. They have been discovered in Blatec, Golubec, Miajlovo, in the vicinity of Dudica (Cardak, Sarena a.a.), Porta, Bela Voda, up to typical quartzlatites (delenites) near Momina Cuka. This group of volcanic rocks contains all transition varieties from latites to quartzlatites and has leucocratic nature. Quartzlatites are rocks with porphyritic structure composed mainly of andesine phenocrysts (38 to 45 % An) and sanidine. They also contain low amounts of femic minerals such as amphibole, biotite and augite. Individual types of quartzlatites such as those at Bela Voda, Cardak, Golubec etc. contain large-grained idiomorphic amphibole as well as more glass in the groundmass that gives the rocks dark-grey to black colour. Quartzlatites contain higher silicium dioxide content, almost equal content of alkali oxides and lower potassium oxide content than that in latites which gives the volcanic rocks (quartzlatite of Momina Cuka) more acidic nature (Table 4).

The composition determined for quartzlatites classifies them in the alkali calcium group of rocks. Because of the large calcium and silica contents they are transitions between intermediary to acidic type of rocks. Their chemical composition is in agreement with their mineralogical composition since they are basically composed of plagioclases, potassium feldspars, amphibole and accessory minerals. It should be mentioned that taking in consideration the chemical composition of the rocks alone, would classify them as trachy- andesites or latites. However, from the aspect of their chemical composition, the presence of 14 % of normative quartz in particular, the plagioclase and potassium feldspar ratio of 60:40, it is clear that they are quartzlatites.

Table 4: Chemical composition (in %) of quartzlatites and content of microelements (in ppm)

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	64.06	65.81	65.08	63.16	62.72	61.97
TiO ₂	0.39	0.43	0.43	0.57	0.50	0.58
Al ₂ O ₃	17.86	16.72	17.04	16.62	17.84	18.54
Fe ₂ O ₃	3.02	2.90	3.39	4.44	4.12	3.82
MnO	0.03	0.05	0.08	0.09	0.08	0.07
MgO	1.44	0.61	0.47	1.32	0.79	0.52
CaO	3.69	3.12	5.04	4.20	3.64	2.40
Na ₂ O	4.21	4.56	4.34	3.92	4.09	4.74
K ₂ O	4.38	4.12	3.84	4.26	4.77	4.44
P ₂ O ₅	0.19	0.39	0.54	0.50	0.54	0.19
H ₂ O	0.98	1.47	0.47	0.92	0.90	1.28
Zn	20	20	20	20	20	20
Mo	1	1	1	1	1	1
Ni	10	10	20	10	10	10
Co	10	10	10	10	10	10
Cd	1	1	1	1	1	1
As	10	10	10	10	10	10
Sb	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8
Se	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Sc	15	15	10	15	15	15
Hf	5	5	4	5	5	4
Ta	0.8	0.9	0.6	0.7	0.7	0.7
Th	27	28	28	29	28	27
U	7	8	8	7	6	7
Rb	190	210	200	180	190	210
Zr	220	210	220	220	210	220
Sr	1200	1250	1250	1200	1250	1250
Ba	1950	2000	2100	2100	1950	1900
Cr	20	20	20	20	20	20
W	3	4	4	3	4	5
Cs	40	41	39	39	40	40
La	62	65	66	63	63	67
Ce	140	138	115	120	125	125
Sm	7.3	7.4	6.8	7.1	7.2	7.2
Eu	1.52	1.50	1.38	1.47	1.42	1.54
Tb	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Yb	2.0	1.6	1.7	1.8	1.8	1.8
Lu	0.30	0.39	0.38	0.34	0.34	0.35

Data related to the presence of microelements and REE indicates that the quartzlatites are enriched in LIL elements or the incompatible elements (Fig.9). They possess high contents of light elements, while total rare earths amount to 240 ppm. The rocks also contain fairly high arsenic and antimony amounts along with nickel and cobalt concentrations which is an indication of character of the deep fundament in the area.

Trachytes and trachyrhyolites are located in the westernmost parts of Kravica near the Sokol watch-house. The Kravica trachyte (an arsoite according to Tajder, 1940), occurs as a neck close to the Macedonian-Greek border in the territory of Greece. It is a well crystallized porphyry rock different in mineral

composition from the rocks already described. It is composed of andesine, alkali feldspars such as sanidine and orthoclase and augite as femic mineral. The trachytes of the wider vicinity of Kravica are calc-alkaline in composition with large amounts of alkali oxides and higher potassium than sodium amounts that gives them pronounced potassic nature (Table 5). Chemical analyses indicate the presence of transition varieties called trachyrhyolites.

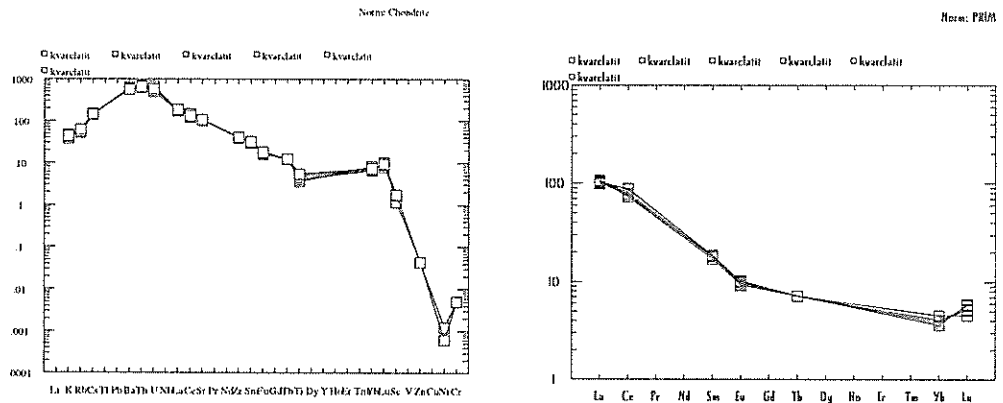


Fig. 9. Distributinot pattern of trace elements and rare earth elements in the quartzites of the Kozuf district (Boev, 1988)

Сл. 9. Дистрибуција на ретките елементи и ретките земји во кварцлатитите од Коџуфската област (Боев, 1988)

Table 5 : Chemical composition of trachytes (in %)

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	55.82	55.81	55.52	58.39	56.16	60.12
TiO ₂	0.95	0.86	0.92	0.93	0.93	0.55
Al ₂ O ₃	18.41	18.06	18.88	19.17	17.76	17.84
Fe ₂ O ₃	5.11	5.26	5.14	3.95	5.06	3.86
MnO	0.15	0.13	0.16	0.12	0.19	0.09
MgO	1.81	1.61	2.01	0.88	1.70	1.51
CaO	5.81	4.76	4.76	4.37	5.07	4.62
Na ₂ O	4.80	3.53	4.39	5.31	4.38	3.86
K ₂ O	5.74	6.50	6.37	6.10	6.26	5.05
P ₂ O ₅	0.75	0.73	0.57	0.50	0.71	0.36
H ₂ O	1.09	2.26	2.22	1.15	1.38	1.27

1. Trachyte of Kravica
2. Trachyte of Ano Paternik (Soldatos, 1955)
3. Trachyte of Ano Paternik (Soldatos, 1955)
4. Trachyte of Greka (Soldatos, 1955)
5. Trachyte of Kravica (Soldatos, 1955)
6. Trachyte of Kapina (Soldatos, 1955)

The Gradesnica Rhyolites are represented by lava extrusions of perlitic composition. Chemical analyses (Table 6) show that they are the most acid rocks occurring in the vicinity of Gradesnica west of Kozjak Mt.

Table 6 : Chemical composition of rhyolites of Kozuf (%)

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	72.49	71.32	71.89	73.39	72.89	71.09
TiO ₂	0.30	0.30	0.26	0.25	0.28	0.32
Al ₂ O ₃	11.22	12.85	10.20	9.46	9.78	13.30
Fe ₂ O ₃	6.19	4.95	6.61	8.04	8.04	4.13
MnO	0.12	0.12	0.12	0.11	0.15	0.26
MgO	0.14	0.22	0.93	0.37	0.25	0.18
CaO	0.78	0.75	0.55	0.40	0.60	0.71
Na ₂ O	2.87	3.21	2.15	2.32	2.46	3.24
K ₂ O	4.83	4.85	3.95	3.84	4.31	4.79
P ₂ O ₅	0.06	0.60	0.08	0.03	0.07	0.03
H ₂ O	1.08	0.60	3.23	2.18	1.52	1.95

1, 2, 3, 4, 5, 6 - Rhyolites of Gradesnica

They are the last volcanic rocks formed in Kozuf and Kozjak Mts. They are of the Pleistocene (the Lower Quaternary) age and possess rhyolitic or vitrophyre composition. They are composed of glass with microliths of feldspars as small needles that have lava flow orientation. Large sanidine and plagioclase phenocrysts in their composition in some places make them typically porphyritic. The rocks are fairly rich in silicium dioxide that gives them acidic nature. They are rich in alkalis, particularly potassium, but poor in calcium and magnesium oxides (Table 6).

Summary of the Mineral Composition of the Volcanic Rocks of Kozuf

The common feature of the volcanic rocks of Kozuf is the fairly high feldspar and almost equal amounts of plagioclases and potassium feldspar present as high potassium, calcium and sodium oxide in their mineral composition. Sporadically potassium content is higher than that of sodium oxides.

The disequilibrium in plagioclase and potassium contents results in the occurrence of transitional rocks types - from alkali to calc-alkaline series.

The silicium dioxide content results in the occurrence of transitional basic (from intermediary to acid) rocks that coincide with rhyolites. The SiO₂ content, including the basalt type of Bara (50.12%) ranges from 55.52% up to about 69 %, only in exceptional cases to 73.39 % SiO₂.

Table 7: Correlation between SiO₂ content and normative quartz in the volcanic rocks of Kozuf

Locality	Rock type	SiO ₂ content	Norm. quartz
Bara	basalt	50.12	-
Kravica	arsoit	56.12	-
Crna Tumba	trachyte	58.67	-
Dobro Pole	latite	60.86	5.73
Bela Voda	andesite-latite	60.04	8.50
Blatec	latite-Q latite	61.77	11.50
Dudica	quartz-latite	61.97	11.90
Momina Cuka	quartz-latite	63.68	12.00
Momina Cuka	quartz-latite	64.06	13.05
Mavra Petka	trachyte-riolite	66.44	16.74
Gradesnica	rhyolite	69.06	24.87
Gradesnica	rhiolite	73.39	41.26

Quartz within phenocrysts can rarely be noticed in samples of volcanic rocks from Kozuf. It is mostly drawn into the groundmass and can not be seen under a microscope. Its content is shown as normative quartz calculated based on its chemical composition.

Another feature of the volcanic rocks from Kozuf is that they are characterized by the high feldspar abundances and the low amount of femic minerals such as pyroxene, biotite and amphibole in particular. It can be inferred that they are of salic nature because of 70% normative feldspars present in the rock. The total salic components amount to 95% (feldspars along with quartz). Table 7 gives the correlation between the SiO₂ and normative quartz in individual rock types from some localities.

Table 7 shows that the amount of normative quartz increases in rocks with higher SiO₂ content (the acidic igneous rocks).

An interesting analysis of the correlation between feldspars in individual rock types was also carried out (Table 8).

Table 8: Correlations between normative feldspars in volcanic rocks of Kozuf

Locality	Rock	nor.fel.	nor.plag.	nor.K-fel	Pl / K f
Kravica	arsoite	84.5	27.5	57	32 : 67
Dudica	Q latite	80.0	28	52	35 : 65
Tumba	latite	81.0	43	38	53 : 47
M. Cuka	Q latite	80.5	46	34	57 : 43
B.Voda	and. latite	75.5	44.5	31	59 : 41
Blatec	latite	72.5	46	26.5	63 : 37
Bara	basalt	67	49	18	73 : 27

Data shown in Table 8 indicates that the amount of potassium feldspar increases with the increase of the amount of feldspar, but decreases with the decrease of the amount of feldspar. And vice versa, the amount of plagioclases decreases with the increase of the amount of feldspars, but increases with the decrease of the amount of feldspars. This behaviour is due either to the genesis of the rocks or the evolution of the primary isotopes.

On the contrary, the increase of the amount of silicium dioxide results in decrease of femic minerals which means that the rocks get greater salic nature. The change of individual components depending on the change in the silicium dioxide content is displayed in the diagrams that follow.

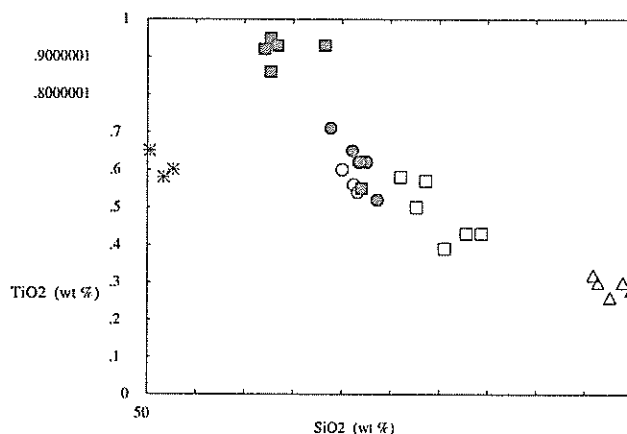


Fig. 10. Correllation between TiO_2 contents and SiO_2 of the volcanic rocks of Kozuf district (Boev, 1988)

Сл. 10. Корелативен дијаграм помеѓу содржината на TiO_2 и SiO_2 за вулканските карпи од Кожуфската област (Боев, 1988)

Fig. 10 displays the pronounced trend of decrease in TiO_2 depending on the increase in SiO_2 including rocks of basic nature and higher TiO_2 and rocks of acid nature in which TiO_2 decreases constantly. The increased TiO_2 in basic members of the series of volcanic rocks is due to the higher presence of femic minerals.

Fig. 11. which gives the correlation between the SiO_2 and Al_2O_3 contents shows that Al_2O_3 is relatively constant depending on the change in SiO_2 in rocks containing 65% SiO_2 , whereas Al_2O_3 in rhyolitic rocks drops rapidly with the increase of SiO_2 due to the low feldspar content in the rocks.

Fig. 12, gives the correlation between SiO_2 and total iron. It shows that there is no pronounced correlation between the two components in the volcanic rocks of Kozuf.

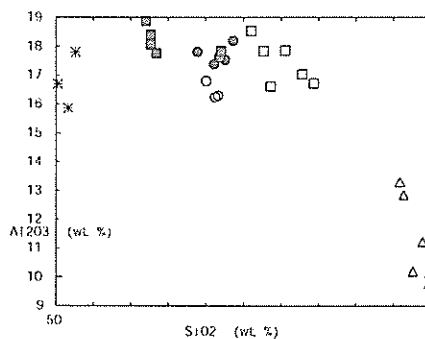


Fig.11. Correlation between Al_2O_3 contents and SiO_2 of the volcanic rocks of Kozuf district (Boev, 1988)

Сл. 11. Корелативен дијаграм помеѓу содржината на Al_2O_3 и SiO_2 за вулканските карпи од Кожуфската област (Боев, 1988)

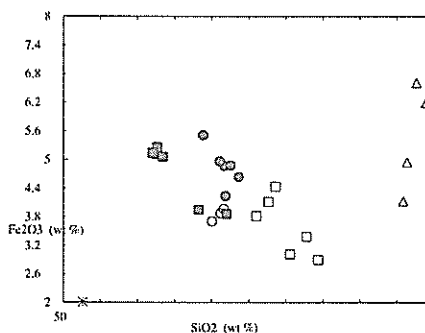


Fig.12. Correlation between SiO_2 and total iron of the volcanic rocks of Kozuf district (Boev, 1988)

Сл. 12. Корелативен дијаграм помеѓу содржината на SiO_2 и вкупната содржина на железото за вулканските карпи од Кожуфската област (Боев, 1988)

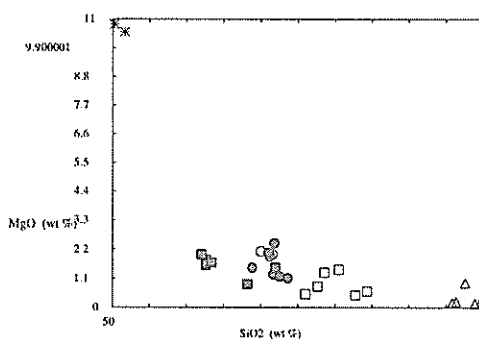


Fig.13. Correlation between MgO contents and SiO_2 of the volcanic rocks of Kozuf district (Boev, 1988)

Сл. 13. Корелативен дијаграм помеѓу содржината на MgO и SiO_2 за вулканските карпи од Кожуфската област (Боев, 1988)

Fig. 13 gives the correlation between SiO_2 and MgO . It shows that the increase in SiO_2 lowers the MgO due to the changes in the mineral composition and the nature of magmatic melt during differentiation processes.

Classification of the volcanic rocks of Kozuf

Classification of the volcanic rocks of Kozuf and Kozjak Mts is based on TAS diagram (Fig. 14).

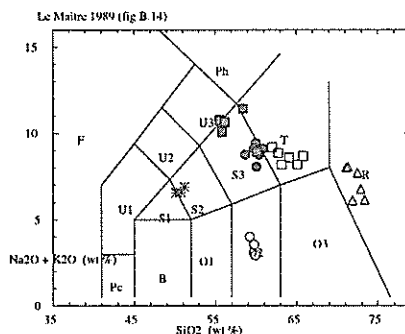


Fig. 14. Classification of the Kozuf volcanic rocks based on the Le Maitre (1989) diagram (from Boev, 1988)

Сл. 14. Класификација на вулканските карпи од Кожуфската област
Le Maitre (1989) (земено до Боев, 1988)

The diagram (Fig. 14) shows that only a small number of volcanic rocks analyzed belong to the field of andesites of subalkali nature. Most of the data related to the chemistry of the rocks plot in the field of latites and quartz latites (calc-alkaline rocks) with transition to trachytes (alkali rocks). The most acidic volcanic rocks plot in the field of rhyolites.

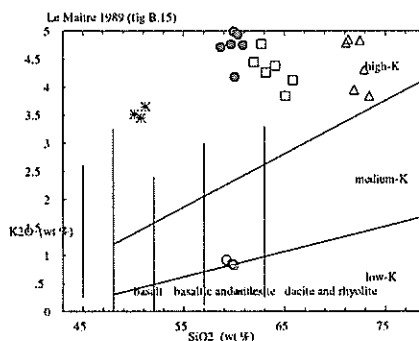


Fig. 15. Classification of the Kozuf volcanic rocks based on $\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$ contents (Le Maitre, 1989) (from Boev, 1988)

Сл. 15. Класификација на вулканските карпи од Кожуфската област
на база на содржината на $\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$ (Le Maitre, 1989) (од Боев, 1988)

Fig. 15 shows classification of the volcanic rocks of Kozuf based on SiO_2 and K_2O contents. It shows that they contain high potassium contents. Only andesites plot in the field of rocks of low potassium.

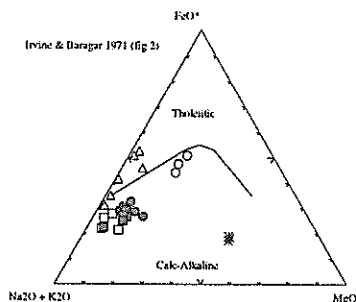


Fig. 16. Chemical composition of the Kozuf volcanic rocks (Irvine and Baragar, 1971) (from Boev, 1988)

Сл. 16. Хемиски состав на вулканските карпи од Кожуфската област (Irvine and Baragar, 1971) (од Боев, 1988)

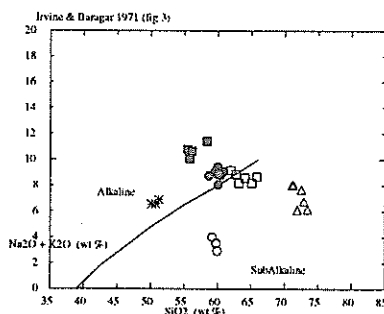


Fig. 17. Chemical composition of the Kozuf volcanic rocks (Irvine and Baragar, 1971) (from Boev, 1988)

Сл. 17. Хемиски состав на вулканските карпи од Кожуфската област (Irvine and Baragar, 1971) (од Боев, 1988)

The diagrams in Figs 16 and 17 show that the volcanic rocks of Kozuf belong to the calc-alkaline series and that they are transitions between subalkali and alkali rocks.

Mineralogy of volcanic rocks. The chemical composition of the main mineral phases of all types of volcanic rocks was determined by electronic microprobe.

Investigations determined the chemical compositions of the mineral phases of plagioclases, potassium feldspars, amphiboles, pyroxenes and micas.

Table 9: Chemical composition of plagioclases
in volcanic rocks of Kozuf (%)

	grain 1			grain 2		
	25	26	27	34	35	36
SiO ₂	60.15	59.12	58.51	59.85	58.59	57.29
TiO ₂	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	25.99	26.03	26.64	25.87	26.82	28.02
FeO *	0.14	0.15	0.14	0.14	0.14	0.15
MnO	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-
CaO	4.98	6.21	7.22	5.97	6.41	7.55
K ₂ O	0.81	0.56	0.46	0.63	0.53	0.43
Na ₂ O	8.12	7.93	7.03	7.58	7.51	6.56
Σ	100.19	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Total Fe is given as FeO

Total of ions for the basis of 32 (O)

	25	26	27	34	35	36
Si	10.667	10.72	10.72	10.66	10.54	10.24
Al	5.436	5.475	5.603	5.422	5.637	5.890
Fe	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
K	0.183	0.127	0.104	0.143	0.120	0.120
Na	2.948	2.744	2.432	2.613	2.597	2.269
Ca	0.948	1.189	1.383	1.139	1.227	1.446
Z	16.12	16.04	16.06	16.08	16.10	16.13
X	3.93	4.06	3.92	3.89	3.94	3.83
Si/Al	1.96	1.96	1.91	1.96	1.87	1.74
Or	4.48	3.12	2.65	3.67	3.04	2.57
Ab	72.27	67.58	62.05	67.08	65.84	59.50
An	23.25	29.30	35.30	29.25	31.12	37.93

25. Part of basic oligoclase

26. Part of basic oligoclase

27. Part of andesine

34. Part of basic oligoclase

35. Part of andesine

36. Part of andesine

The following conclusions can be drawn based on data obtained from these investigations (Tables 9, 10, 11 and 12):

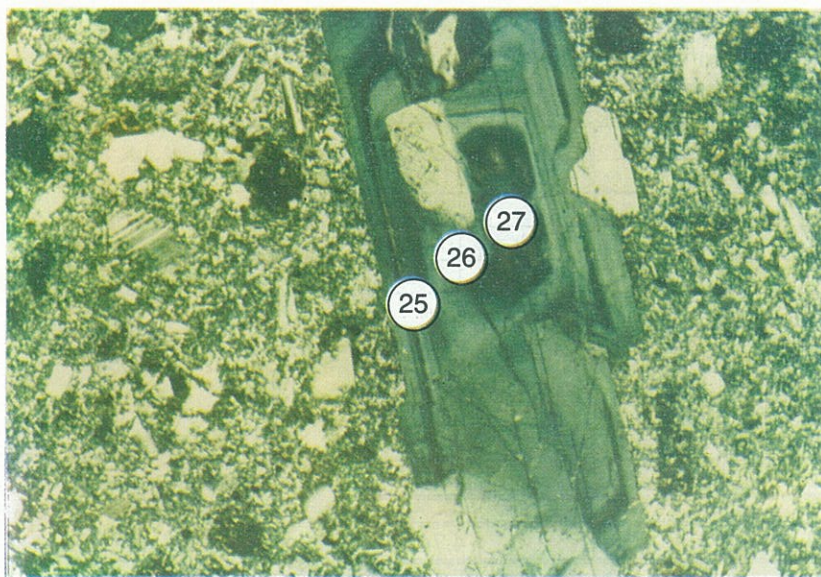


Fig. 18 . Zonal plagioclase of quartzlatite of Momina Cuka
P-objective = 6.3, + N (From Boev, 1988)

Сл. 18. Зонарен плагиоклас од кварцлатитите на Момина Чука
П - објектив = 6.3, + Н (Боев, 1988)



Fig. 19. Lamellar plagioclase of quartzlatite of Momina Cuka
P-objective = 6.3, + N (From Boev, 1988)

Сл. 19. Ламеларно близнет плагиоклас од кварцлатитите на
Момина Чука , П-објектив = 6.3, + Н (Боев, 1988)

Table 10: Chemical composition of amphibole
in volcanic rock of Kozuf (%)

	grain 2		
	43	44	45
SiO ₂	44.70	41.84	41.60
TiO ₂	0.95	1.38	1.32
Al ₂ O ₃	9.62	10.37	10.30
FeO *	16.45	17.73	17.19
MnO	0.39	0.39	0.34
MgO	11.29	10.76	9.96
CaO	11.83	11.62	11.18
K ₂ O	1.16	1.41	1.40
Na ₂ O	1.64	1.73	1.97
Σ	98.04	97.59	95.26

H ₂ O	1.96	2.41	4.74
------------------	------	------	------

H₂O is given to 100 %

Total Fe is given as FeO

Total of ions form basis of 23 (O)

Si	6.685	6.374	6.476	T
Al ^{VI}	1.315	1.626	1.524	M ₁
Al ^{VI}	0.377	0.297	0.363	
Ti	0.106	0.157	0.154	
Fe ³⁺	-	-	-	
Mg	2.532	2.459	2.326	M ₂
Fe ²⁺	1.936	2.037	2.113	M ₃
Mn	0.049	0.050	0.044	
Fe ²⁺	0.115	0.214	0.117	
Mn	-	-	-	M ₄
Ca	1.885	1.786	1.865	
Na	-	-	0.018	
Ca	0.010	0.110	-	A
Na	0.474	0.274	0.575	
K	0.221	0.510	0.278	

T	8.00	8.00	8.00
C	5.00	5.00	5.00
B	2.00	2.00	2.00
A	0.705	0.894	0.853

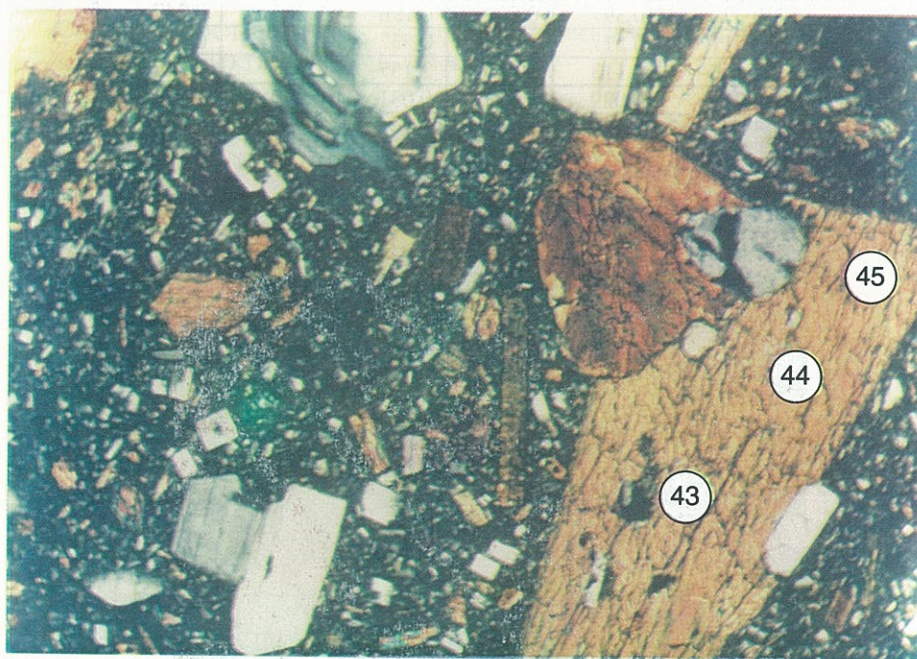
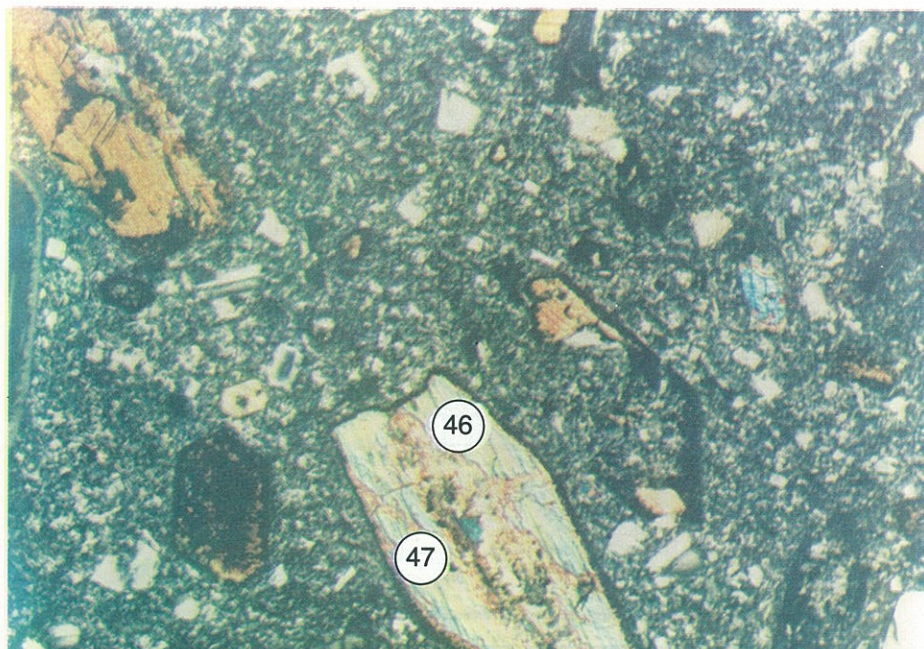


Fig.20. Amphibole of quartzlatite of Momina Cuka
P-objective = 6.3, + N (From Boev, 1988)

Сл. 20. Амфиболи од кварцлатитите на Момина Чука
П-пбјектив = 6.3 , + Н (Боев, 1988)

Table 11: Chemical composition of biotite of volcanic rock of Kozuf (%)

	grain 5				grain 6	
	82	83	81	79	25	26
SiO ₂	34.81	35.54	35.65	32.91	34.86	34.31
TiO ₂	4.26	4.34	4.14	4.41	4.56	4.69
Al ₂ O ₃	14.88	14.69	15.15	14.93	14.91	15.06
FeO *	16.24	15.95	16.46	15.90	14.90	15.14
MnO	0.22	0.22	0.17	0.23	0.23	0.20
MgO	15.61	15.64	14.90	15.77	16.17	15.74
CaO	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	5.96	5.92	4.80	8.16	9.17	9.10
Na ₂ O	0.51	0.45	0.52	0.55	0.33	0.66
Σ	92.49	92.75	91.79	92.86	95.13	94.90

H ₂ O	7.51	7.25	8.21	7.14	4.87	5.10
------------------	------	------	------	------	------	------

H₂O is given to 100 %

Total Fe is given as FeO

Total ions for basis of 23 (O,OH,F)

	82	83	81	79	25	26
Si	5.571	5.650	5.693	5.344	5.495	5.439
Al	2.429	2.350	2.307	2.656	2.505	2.561
Al	0.372	0.397	0.539	0.196	0.261	0.247
Ti	0.511	0.517	0.495	0.537	0.539	0.557
Fe	2.166	2.113	2.190	2.157	1.957	2.000
Mn	0.029	0.029	0.023	0.031	0.030	0.026
Mg	3.747	3.729	3.569	3.841	3.823	3.743
Ca	-	-	-	-	-	-
K	1.217	1.201	0.978	1.691	1.845	1.841
Na	0.157	0.138	0.160	0.172	0.100	0.202

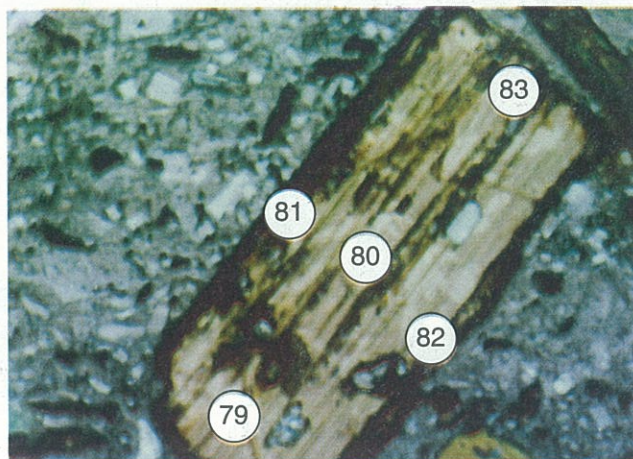


Fig.21. Biotites of latites of Dobro Pole P-objective = 6.3, + N (From Boev, 1988)

Сл. 21. Биотити од латитите на Добро Поле П-објектив = 6.3, + Н (Боев, 1988)

Table 12: Chemical composition of pyroxene in volcanic rock of Kozuf (%)

	grain 2			grain 3			
	60	61	62	56	57	58	59
SiO ₂	49.41	47.31	48.43	48.24	49.44	46.52	48.23
TiO ₂	0.29	0.41	0.30	0.29	0.27	0.31	0.25
Al ₂ O ₃	2.08	2.57	2.15	1.97	2.00	2.29	2.04
FeO *	9.57	9.57	9.57	8.69	8.87	9.02	9.63
MnO	0.42	0.40	0.36	0.41	0.48	0.33	0.48
MgO	13.99	13.52	13.62	14.18	13.64	14.04	13.94
CaO	25.33	25.62	25.45	26.11	25.17	26.06	25.71
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0.78	0.66	0.79	0.62	0.67	0.71	0.62
Σ	101.87	100.0	100.6	100.5	101.5	99.28	100.9

Total Fe is given as FeO

Total of ions form basis of 6 (O)

	60	61	62	56	57	58	59
Si	1.851	1.814	1.841	1.833	1.869	1.800	1.832
Al	0.091	0.116	0.096	0.088	0.089	0.104	0.091
Al	-	-	-	-	-	-	-
Ti	0.008	0.011	0.008	0.008	0.007	0.009	0.007
Fe	0.298	0.305	0.303	0.275	0.279	0.297	0.305
Mn	0.013	0.013	0.011	0.013	0.013	0.011	0.015
Mg	0.786	0.777	0.776	0.808	0.773	0.815	0.794
Ca	1.016	1.052	1.036	1.063	1.019	1.080	1.046
K	-	-	-	-	-	-	-
Na	0.056	0.049	0.058	0.045	0.049	0.053	0.045
Mg	37.43	36.41	36.69	37.65	37.32	37.28	37.01
Fe	14.19	14.29	14.32	12.81	12.47	13.31	14.22
Ca	48.38	49.29	48.99	49.54	49.21	49.41	48.77

Plagioclases in the rocks occur as zoned and lamellar polysynthetic and twinned (Figs. 18, 19). The zoned plagioclases occur as

- normal, in which the calcium content decreases from the central parts of the grains to the rims. The decrease in anorthitic component results in increase of orthoclase component.
- inverse, in which the rim parts of the grains are more acidic relative to the central parts.

The phenomenon is due to the crystallization and stability of the hornblende.

Table 9 shows chemical composition of plagioclases in the Kozuf volcanic rocks.

Amphibole in the volcanic rocks is present as magnesio- hastingsite hornblende. Table 10 displays chemical composition of amphibole in the Kozuf volcanic rocks. Under a microscope it can be seen as well developed dark crystals of pronounced columnar habitus of up to 2 cm in size (Fig. 20). It occurs mainly individually, and sporadically as twins. The processes of magmatic resorption resulted in the development of thin magnetite and augite rim.

Micas are present as biotite occurring as leaves of pronounced pseudohexagonal habitus. In processes parallel to the c crystallographic axis it differs from amphibole in its characteristic pleochroism. In processes normal to the axis it is completely dark. It is less abundant than amphibole. Table 11 shows chemical composition of biotite of the Kozuf volcanic rocks.

The processes of magmatic resorption resulted in formation of products such as magnetite, augite and hornblende (Fig.21.)

Pyroxene is the least abundant compared to other femic minerals. It is present as augite which in some cases is very close to salite in its chemistry. It occurs as small alotriomorphic grains, rarely as idiomorphic crystals of greenish colour and without pleochroism. It displays pronounced cleavage under an angle of 86 degrees. It possesses high relief and vivid interferential colours (Fig. 22).

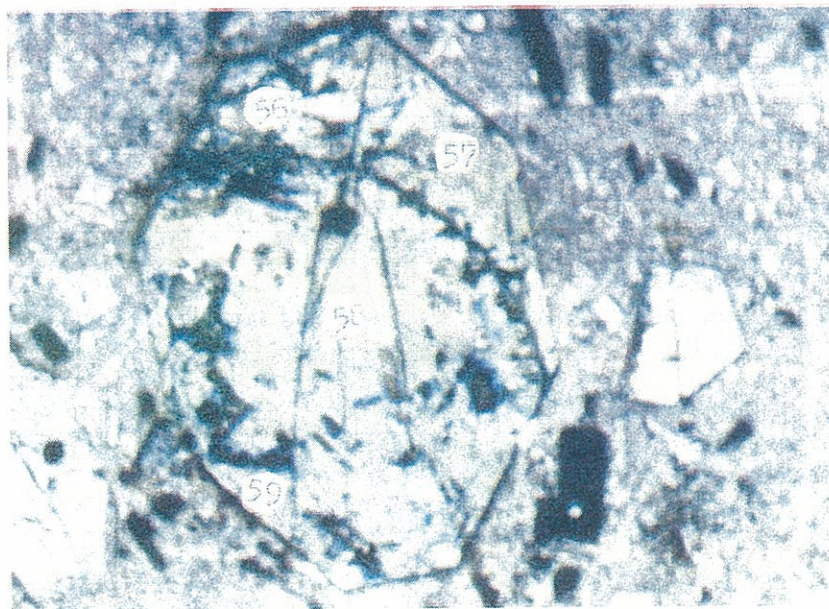


Fig.22. Pyroxene of latites of Dobro Pole
P-objective = 6.3, + N (From Boev, 1988)

Сл. 22. Пироксени од латитите на Добро Поле
П-објектив = 6.3, + Н (Боев, 1988)

Isotopic age of igneous rocks

Determination of isotopic age of Tertiary magmatism in the Republic of Macedonia was carried out by K/Ar method. Data obtained along with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio are shown in Table 13.

Data indicate that the isotopic age in Tertiary volcanic and intrusive rocks ranges from 1.8 up to 29.0 m.y. depending on the locality. The youngest magmatic activity was determined for the Kozuf district (the south of Macedonia) where magmatic activity began in the period between the Miocene and Pliocene and terminated in the Quaternary. The highest isotopic value was determined for the rocks of Buchim-Borov Dol where the magmatic activity took place in the Oligocene.

The isotopic values for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio indicate that they range from 0.706318 up to 0.710641.

Table 13: Isotopic age of Tertiary magmatic rock from territory of the Republic of Macedonia (Boev et al., 1991)

Locality	Type of rock	Age in Ma	$^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$
Kozuf	Latite	1.8 ± 0.1	
Kozuf	Latite	5.0 ± 0.2	0.708546
Kozuf	Qurtzlatite	6.5 ± 0.2	0.709019
Kozuf	Andesite	4.8 ± 0.2	
Bucim	Latite	24.6 ± 2.0	0.706928
Borov Dol	Andesite	29.0 ± 3.0	0.706897
Damjan	Andesite	28.6 ± 0.6	0.706633
Zletovo	Quarzlatite	26.5 ± 2.0	0.706318
Zletovo	Latite	24.7 ± 0.4	
Zletovo	Monconite	21.9 ± 0.4	0.707770
Sasa	Andesite-latite	14.0 ± 3.0	0.710641
Sasa	Quartzlatite	24.0 ± 3.0	0.710244

The first data related to the age of volcanic rocks from Kozuf were reported by Cvijic (1906). He discovered round pebbles of extrusive rocks in Neogene lacustrine sediments. He came to the conclusion that andesite in the area of Kozuf intruded Cretaceous limestones and that they are post Cretaceous in age, even older than the Tikves Neogene.

From investigations carried out on volcanic rocks of Kozuf, Radovanovic (1930) concluded that the products of the volcanic activity are lacustrine and coeval with the Neogene sediments.

Based on investigations carried out in the terrains of Greece, Kosmat (1924) reports of possible Pliocene age for the volcanic rocks of Kozuf.

Based on superposition relationships between the volcanic agglomerative tuffs and the Neogene lacustrine sediments in which pikermi fauna was discovered in the top parts Ivanov (1960) infers that, most probably, the rocks are of the Pontian age.

Based on investigations carried out on pollens Mersier and Sauvage (1965) infer that these rocks are of Pliocene age.

Measurements of the isotopic composition of the volcanic rocks on Voras Mt. (Kozuf) in Greece gave the following data (Table 14).

Table 14: Isotopic age of volcanic rocks in Kozuf in the territory of Greece (Kolios et al, 1980)

Rock	K %	$^{40}\text{Ar} / \text{gr K} \times 10^{-5}$	$^{40}\text{Ar} \% \text{ r}$	m.y
Latite	5.87	1.98	41	5.0 ± 0.2
Quartzlatite	3.12	1.84	68	4.6 ± 0.2
Quartzlatite	9.04	1.81	49	4.5 ± 0.2
Quartzlatite	8.91	1.79	55	4.5 ± 0.2
Quartzlatite	7.00	1.76	45	4.4 ± 0.2
Latite	6.44	1.72	21	4.3 ± 0.2
Latite	8.01	1.60	42	4.0 ± 0.2
Latite	4.65	7.50	10	1.9 ± 0.1
Latite	7.35	2.96	20	1.8 ± 0.1

Boev (1988) carried out measurements on the isotopic composition of volcanic rocks of Kozuf in the Republic of Macedonia. Results obtained are shown in Table 15.

Table 15: Isotopic age of volcanic rocks of the Kozuf district (Boev, 1988)

Rock type and locality	K%	^{40}K g/g $\times 10^{-6}$	Ar %	^{40}Ar $\text{cm}^3 \times 10^{-6}$	^{40}Ar g/g $\times 10^{-9}$	$^{40}\text{Ar} / ^{40}\text{K}$ g/g $\times 10^{-3}$	m.y.
Latite of Baltova	4.36	5.08	3.0	0.84	1.50	0.29	5.0
Cuka			3.0	0.76	1.36	0.27	4.7
Latite-Quartzlatite	2.55	3.04	2.0	0.64	1.14	0.38	6.5
of Vasov Grad			3.0	0.64	1.16	0.38	6.5

Lipolt and Fuhrman (1986) measured some volcanic materials as products of the hydrothermal zone of Alsar and obtained results as follow (Table 16):

Table 16: Age of volcanics of the hydrothermal zone of Alshar (Lippolt and Fuhrman, 1986)

Rock	mineral	K %	^{40}Ar (ccm/g) $\times 10^{-6}$	^{40}Ar atm %	m.y.
Tuff	biotite	5.19	0.83	80.4	4.1 \pm 0.7
	feldspar	1.55	0.28	63.0	4.6 \pm 0.4
Tuff	biotite	7.04	1.21	52.2	4.4 \pm 0.4
	feldspar	5.90	1.01	51.7	4.4 \pm 0.5
Andesite	biotite	4.07	0.80	78.5	5.1 \pm 1.9
	feldspar	1.18	0.22	78.7	4.8 \pm 1.9
	ground mass	5.62	0.86	25.2	3.9 \pm 0.2

The following conclusions can be drawn based on data of isotopic investigations: the age of the rocks is in the span of 6.5 to 1.8 m.y. that determines a Pliocenic age. Individual differentiates are of Lower Pliocene age. Troesch, Frantz and Lepitkova (1995) report of data about the subvolcanic phase in Alsar that is in accord with the Miocene (12.1 m.y.).

Genesis of the volcanic rocks of the Kozuf district

Boev (1988) reports of some conclusions related to the origin of magmas that formed the volcanic rocks of the Kozuf district. He considered that magma sources were located in the marginal parts between the continental crust and the envelope. He gives data about isotopic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio that supports this assumption.

Further investigations carried out by Lepitkova (1991) confirmed the earlier assumptions about origin of the magma that gave the material for the formation of the volcanic rocks. Namely, values determined for the isotopic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio are within 0.708568 and are very close to those that Boev (1988) determined for the volcanic rocks of Kozuf.

Fig. 23 shows the relationship between the volcanic rocks of Kozuf and individual geotectonic areas in which magmatic processes took place. The diagram indicates that data on the volcanic rocks of Kozuf plot in the field of continental slab- like basalts or the so called within plate basalts.

This confirmation can be applied to explain the processes that contributed to the formation of the volcanic rocks in Kozuf.

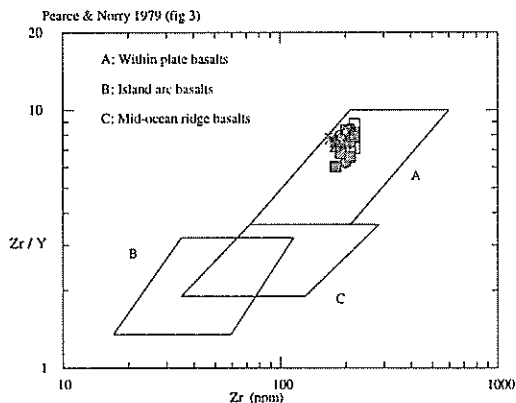


Fig.23. Relations between the volcanic rocks of Kozuf and individual tectonic zones (based on Pearce and Norry, 1979) (From Boev, 1988)

Сл. 23. Поврзаност на вулканските карпи од козуфската област со поедини геотектонски зони (Pearce and Norry, 1979) (Боев, 1988)

It should be mentioned that CFB is related to the evolution of continental rift areas. The explanation about the genesis of magmas that gave the material for the formation of the volcanic rocks during the consolidation processes should be searched in the development of these structures present in the continental areas.

Chemistry of magmas related to continental rift zones is conditioned by heterogeneity of mineral and chemical compositions of the source in the envelop, the degree of partial melting and depth of its occurrence, the amount of magma that comes out on the surface etc. There is poor geophysical data related to the presence of magmatic sources in the upper parts of the petrographic provinces. This is important for the fractionation crystallization along with the evolution of the chemistry in magmas.

The major problem in the study of continental magmatism is the estimation of the role of the envelop in the genesis of primary magmas. There is some geophysical data indicating to the existence of diapir in the envelop that moved upwards along the axis of the rift structure. Thinning of the lithosphere in a wider area could have caused a significant enlargement of the melt zone that underlies the axis of the rift structure but in the envelop. Thus, the greatest influence of the envelop on the processes of partial melting exerted in the rift zones with largest thinning of the crust and the largest uplifting of the envelop.

The genesis of the volcanic rocks of Kozuf can be explained best within the evolution of the Vardar zone as a rift zone, recurred several times during its evolution.

Based on available data related to the magmatic activity that took place in the Vardar zone from Oligocene to the Pleistocene it can be assumed that the

processes of this geotectonic unit can be related to processes that took place in continental rift zones.

Fig. 24 is a simplified model of magmatic activity in conditions of continental environments during initial phases of formation of rift zones.

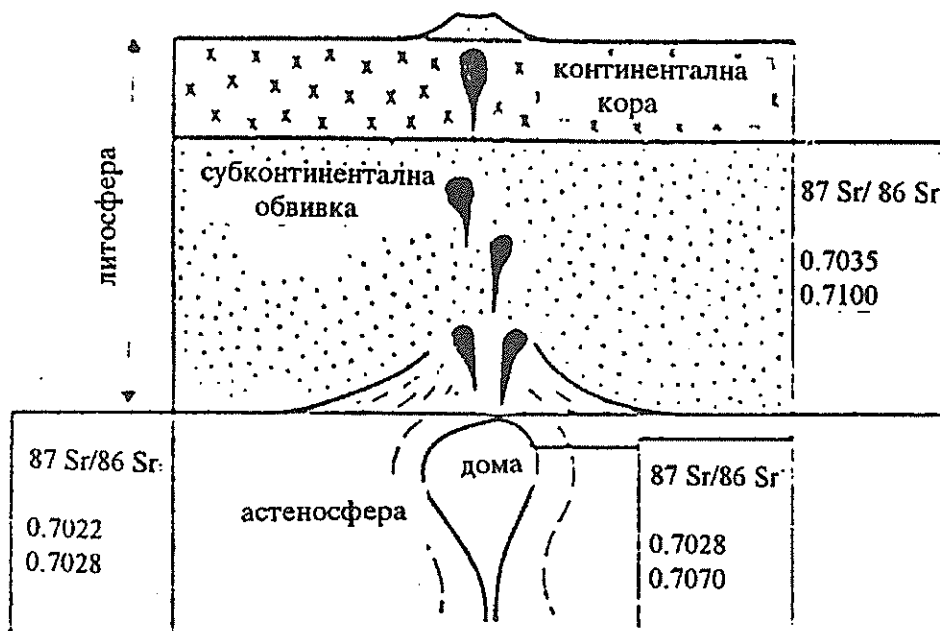


Fig. 24. Simplified model of magmatic activity in continental rift zone (Mc Donough et al., 1985)

Сл. 24. Симплифициран модел на магматска активност во континенталните рифтни зони (Mc Donough et al., 1985)

The model displays that magmatic activity, formation of tectonic structures, and reactivation of older tectonic structures is due to processes and formation of thermal domes following uplifting of the envelop.

Favourable conditions for the formation of magmatic sources in areas of increased thermal activity is due to partial meltings that took place in the upper parts of the envelop which supplied more materials from the lower parts of the crust.

Primary magmas formed in this mode penetrated the surface along individual structures that formed as a result of the evolution of the area changing their composition by contamination and assimilation processes.

In addition, normalized values of distribution of rare earths (Fig. 25) are applied to explain the genesis of the volcanic rocks.

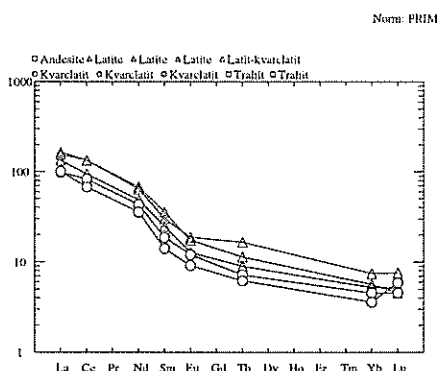


Fig. 25. The REE contents of the Kozuf volcanic rocks (From Boev, 1988)

Сл. 25. Ретки земји во вулканските карпи од Кожуф (Боев, 1988)

Fig. 25 displays that there is no pronounced anomaly of Eu or predominance in fractionation processes of primary magma materials. The content of rare earth elements, enrichment in light rare earths as well as the high content of LIL elements indicate that primary melt consisted of crystallized garnet that was conformable with residual plagioclase melt. Pressure in such systems amounts to some 15 Kb or 45 to 50 km depth.

From geophysical data of continental crust beneath Kozuf it can be inferred that the crust is about 40 km thick.

Based on the aforementioned data a conclusion can be drawn that magma sources were located in the marginal parts of the upper envelope and the lower crust taking in consideration, of course, erosional processes of several million years.

The change in chemical composition of the extrusive magma yielding the series of volcanic rocks can be explained by assimilation processes that magma performed passing through different lithologic environments assimilating them but altering its composition as well. According to their mode of occurrence and spatial distribution the volcanic rocks of Kozuf are riftogenic, formed by magmatic activation in the marginal parts of the earth's crust and the upper envelop. This can be inferred from isotopic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio that amounts from 0.7088 to 0.7090 (Boev, 1988).

Consolidation time, and the occurrence of volcanic rocks in the area were determined as 6 to 1.8 m.y. by K/Ar method (Boev, 1988) which is consistent with their stratigraphic age.

The Serbo-Macedonian Metallogenic Province and Kozuf Metallogenic District: Similarities and Differences

The Kozuf magmato-metallogenic district (KMD) is situated in the Serbo-Macedonian-Anadolian metallogenic province (SMAMP, Fig. 26). Spatially, it is situated along the western margin of the Vardar zone and the Pelagonian Mass.

The magmatic and metallogenic features of the Kozuf area display similarities and specific differences with regard to other areas in the Serbo-Macedonian-Anadolian province. The following chapter presents a more detailed analysis of its specific features.

The province is in genetic and/or paragenetic relationship with the Tertiary volcano-intrusive magmatic complexes of calc-alkaline suites. Fig. 27 shows the position of magmatic complexes and larger metallogenic districts in the Serbo-Macedonian metallogenic province (SMMP).

Latites, quartz-latites and trachytes predominate in the magmatic complexes of the Kozuf area, whereas the amounts of andesites and dacites are low compared to other magmatic complexes in the Serbo-Macedonian metallogenic province in which dacites and andesites are most abundant. Unlike most Oligo-Miocene calc-alkaline complexes in the Vardar zone and the Serbo-Macedonian Massif, the volcanics of Kozuf are very young - of Pliocene age (formed during the period between 12 and 1.8 m.y.). Volcanic facies are widespread, whereas intrusive facies occur sporadically as subvolcanic intrusions.

Fig. 28 shows classification of Tertiary volcanics in the Vardar zone based on $K_2O:SiO_2$ ratio, and AFM diagram that includes volcanics of the Kozuf district. The figure displays correlation between Kozuf complexes and those of the Vardar zone. Petrologic features of the igneous rocks of Kozuf have been presented in previous chapters.

The Kozuf district displays many specific features because of its metallogeny. It is characterized by increased antimony, arsenic, thallium and, to some extent, gold concentrations. Minor copper concentrations occur sporadically as well. Lead- zinc deposits, which are the most distinct for the metallogeny of the Vardar zone and SMM, are quite rare in the Kozuf district even as mineralogic occurrences. Absence or poor development of deposits of non-ferrous metals in the Kozuf district is due to the relatively low salinity of the hydrothermal solutions and the low erosion level along with significant thickness of volcanics (tuffs etc.). The metallogeny in the Greek part of Macedonia has been poorly investigated.

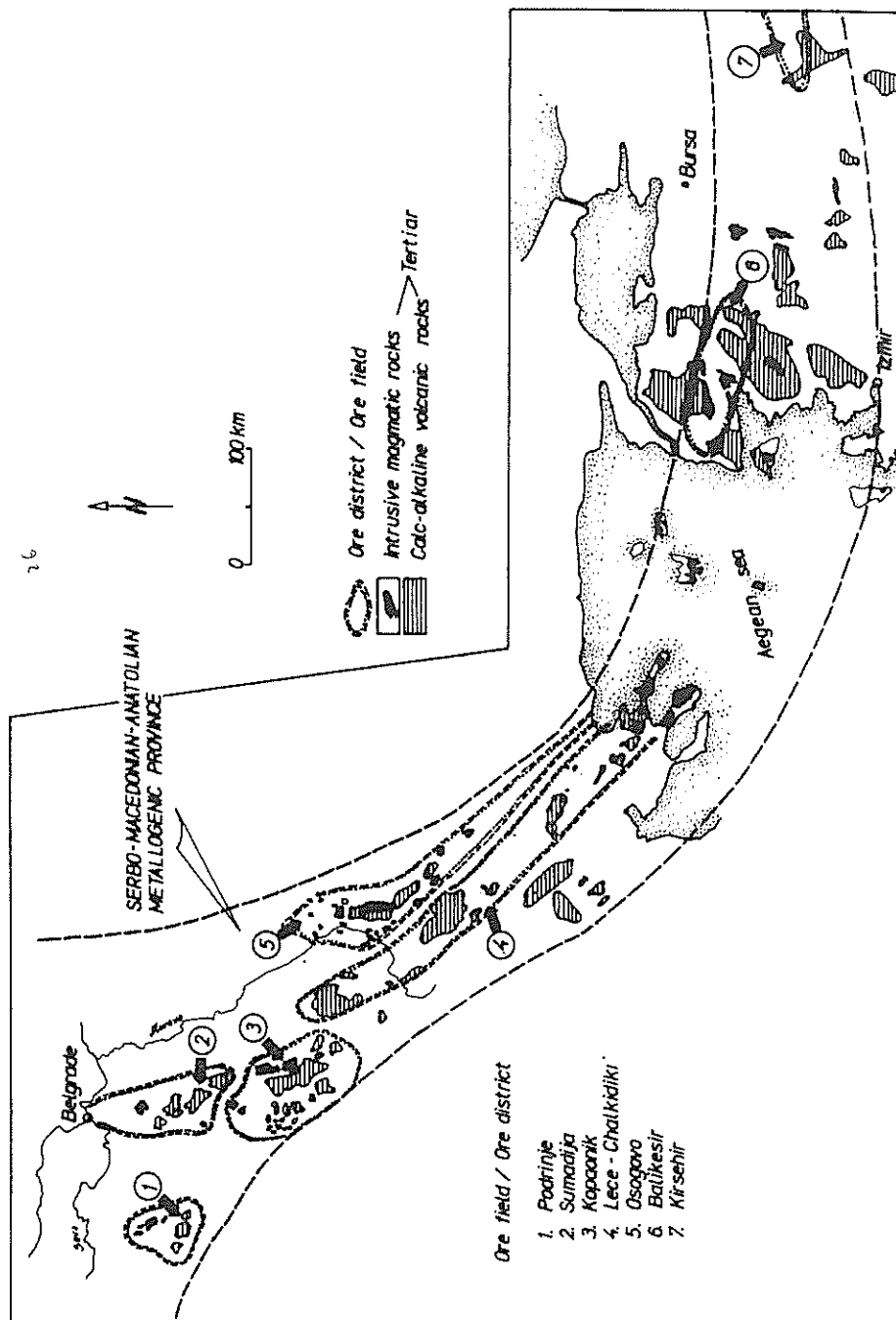


Fig. 26. The position of the Serbo-Macedonian-Anatolian metallogenic province in the NE Mediterranean (Jankovic, 1977; modified)

Сл. 26. Положба на Српско-Македонско-Анатолиската металогенетска провинција во СИ Медитеран

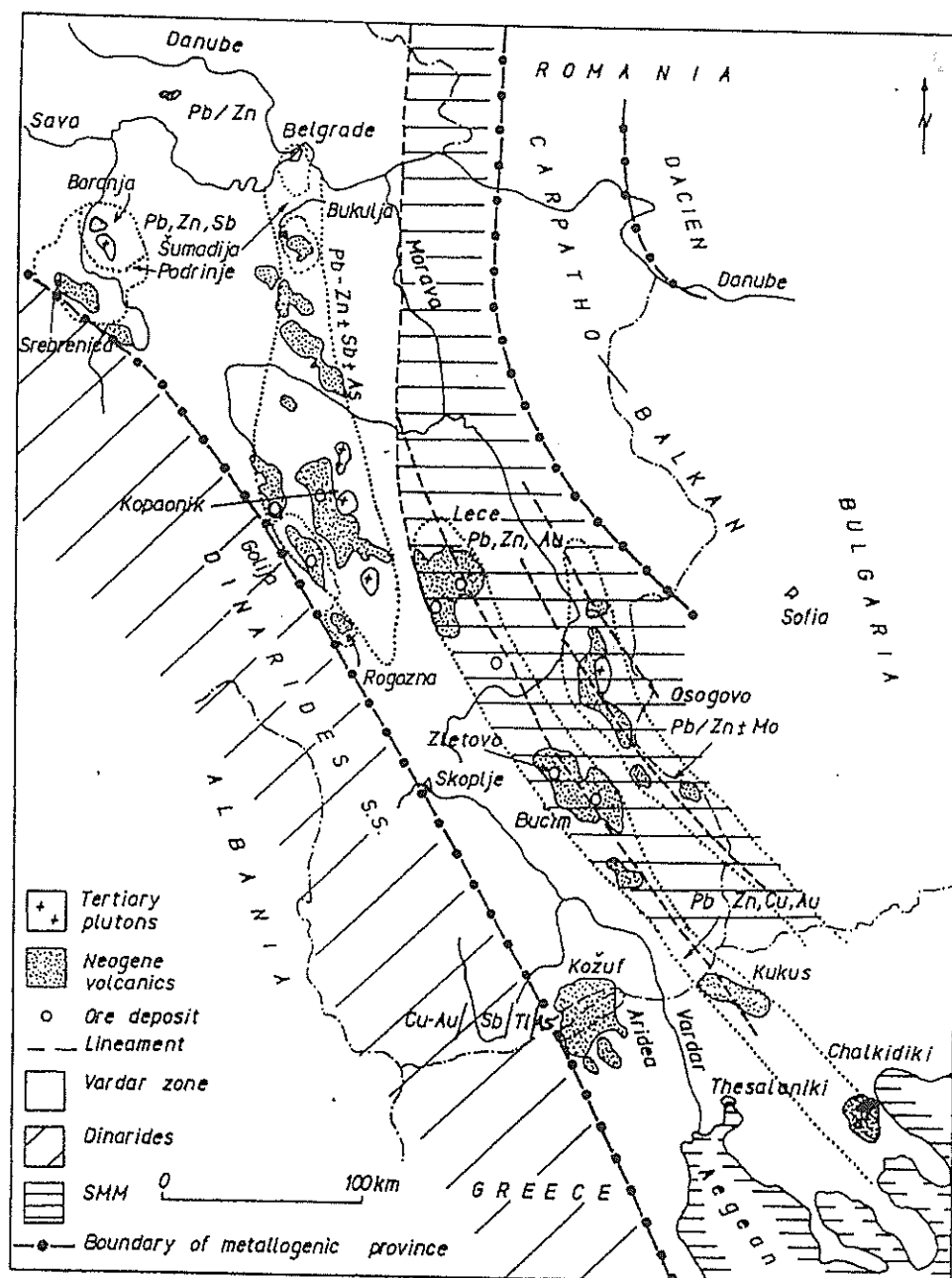


Fig.27. Distribution pattern of Neogene volcano-plutonic complexes in the Serbo-Macedonian metallogenic province (Jankovic, 1990)

Сл. 27. Распоред на Неогените вулкано-плутонски комплекси во Српско - Македонската металогенетска провинција (Јанковиќ, 1990)

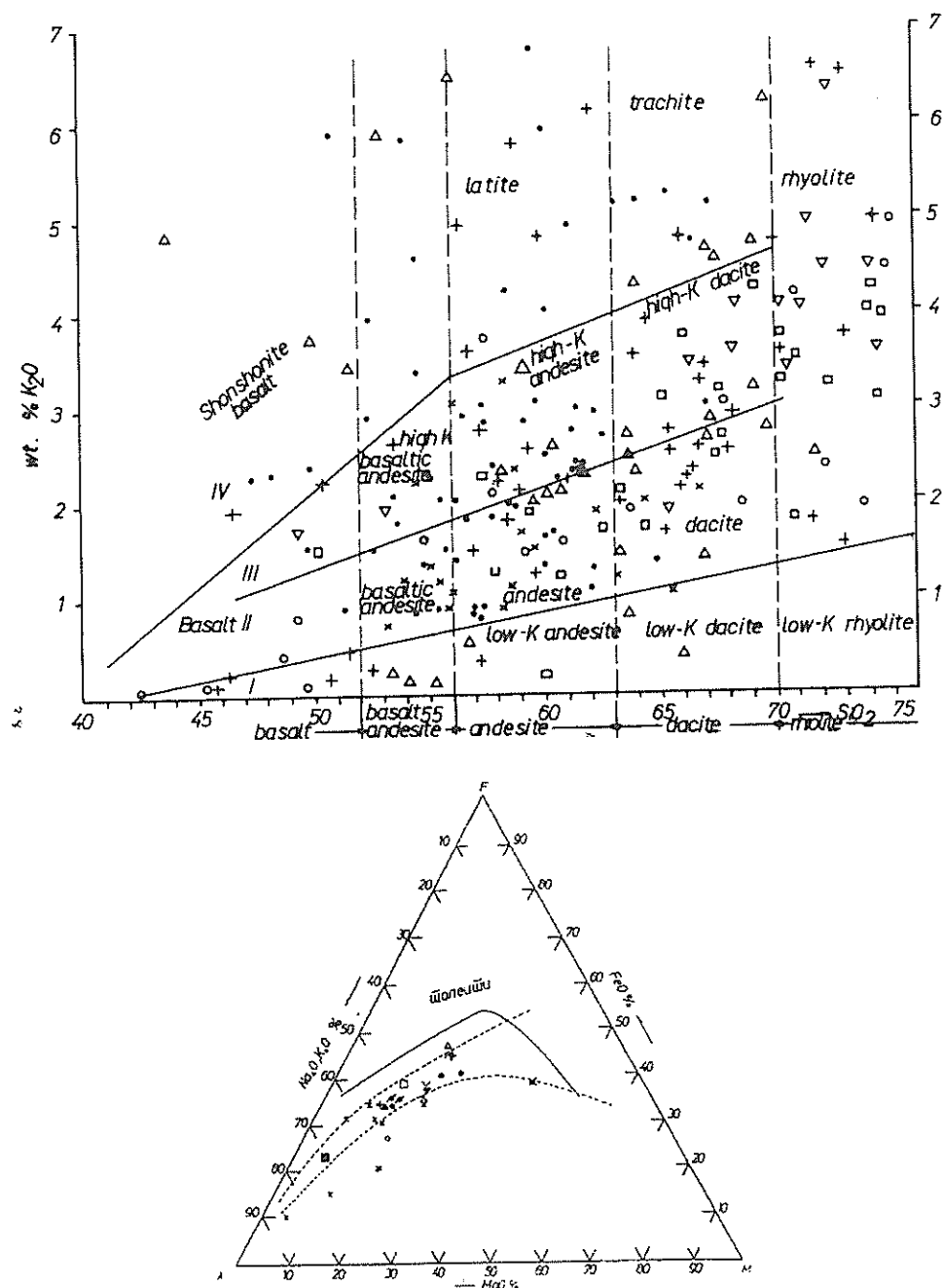


Fig. 28. Classification of Tertiary volcanics in the Vardar Zone $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio and AFM diagram (Jankovic, 1990)

Сл. 28. Класификација на Терциерните вулкански карпи од Варадарската зона на база на односот $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ и AFM дијаграм (Јанковиќ, 1990)

The Serbo-Macedonian metallogenic province (SMMP) is a geochemical province of lead-zinc, antimony, thallium as major elements. Lead-zinc ore is accompanied by silver, bismuth, cadmium, antimony-arsenic and, sporadically, mercury.

The Kozuf district contains many elements that are typomorphic for the SMMP, but this metallogenic unit can be considered as a thallium, arsenic and antimony geochemical district.

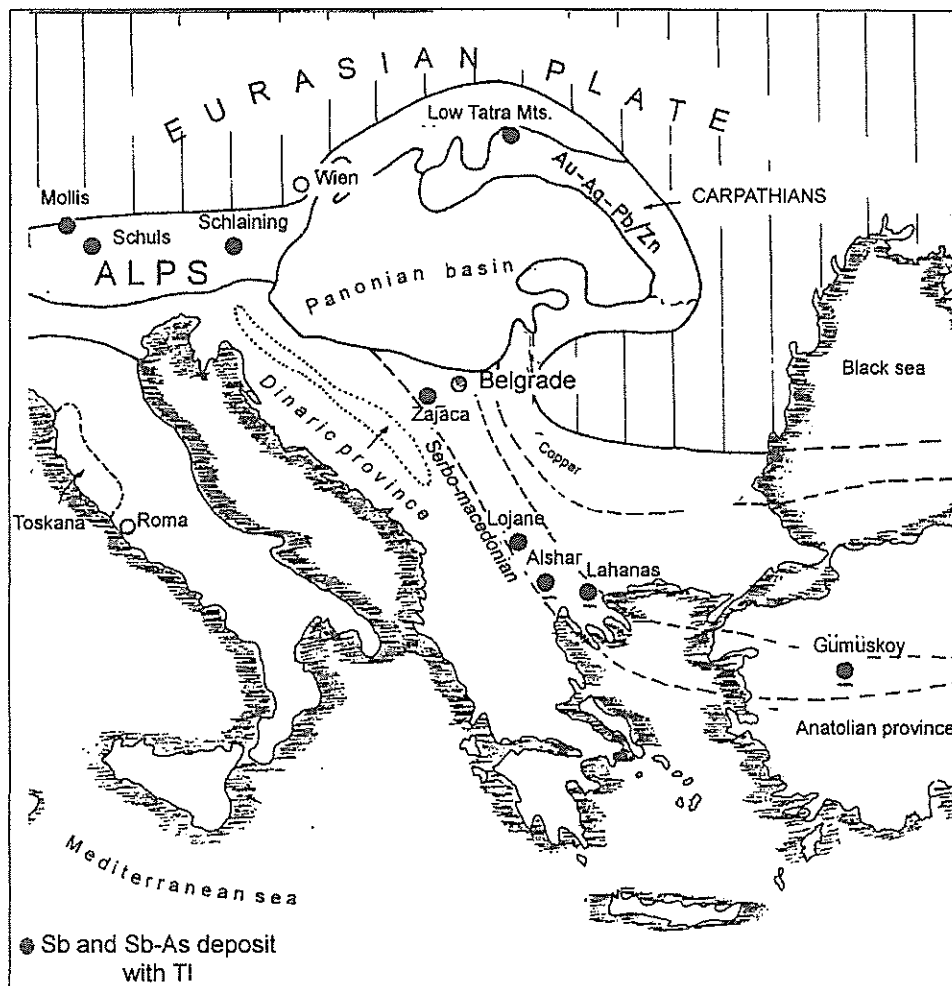


Fig.29. Position of the most important antimony and antimony-arsenic deposits with thallium in SE Europe and the area of Alps

Сл. 29. Положба на значајните антимонови и антимоно-арсениски наоѓалишта со талиум во ЈИ Европа и во Алпската област

Thallium mineralization represents a specific trait of the Alpine metallogeny of SE Europe and the Serbo-Macedonia-Anatolian province. SMAMP is one of the rare metallogenic provinces in which thallium forms ore deposits. One of them is in the Kozuf district (the complex Tl-Sb-As-Au Alsar deposit), the other is in Anatolia (the Tl-Sb-As Bozcukur deposit, 35 km west of Kytahya - Jankovic and LaBel, 1976).

Fig. 29 shows the position of the most important thallium (Sb, As) occurrences in SE Europe and the Alpine area.

Besides the Tl-Sb-As-S associations in the SMMP, thallium occurs in close relationship to lead-zinc sulphides (Terzic, 1982). Thallium content in the *galenas* of SMMP ranges from traces to 37 ppm (the Jezero ore body, the Rudnik deposit) - most commonly to several ppm Tl. Thallium content in *sphalerites* is much less uniform than in *galenas* - from traces to 160 ppm (the Precica deposit on Avala). In the latter case, increased thallium contents are consistent with the increase of mercury as trace element.

Table 17 shows thallium contents in individual antimony deposits in SMMP.

Table 17: Thallium contents in individual antimony deposits in SMMP (Mudrinic, 1978)

Deposit	Tl (ppm)	Deposit	Tl (ppm)
Rujevac	46.17	Takovo	114.26
Brasina	12.66	Ivanjica	1.09
Zavorje	0.81	Rajiceva Gora	80.95
Stira	1.04	Bujanovac	8.47
Dolic	0.45	Lojane	1053.20
Stolice	3.56	Nikustak	7.30
Vujinovaca	18.31	Krstov Dol	88.26
Brezovica	2.43	Alsar	2274.70
Trbusnica	2.52		

Increased thallium concentrations also occur in antimony \pm arsenic deposits.

Antimony deposits.- A large number of antimony deposits, grouped in large metallogenic units (ore fields, districts, zones), are shown at Fig. 30.

According to its size the Alsar deposit is one of the most important antimony deposits in the Serbo-Macedonian metallogenic province.

Table 18 shows the principal metallogenic features of selected Tertiary antimony mineralization in the Serbo-Macedonian-Anatolian metallogenic province, and Table 19 - trace elements of stibnite in selected Sb-deposits.

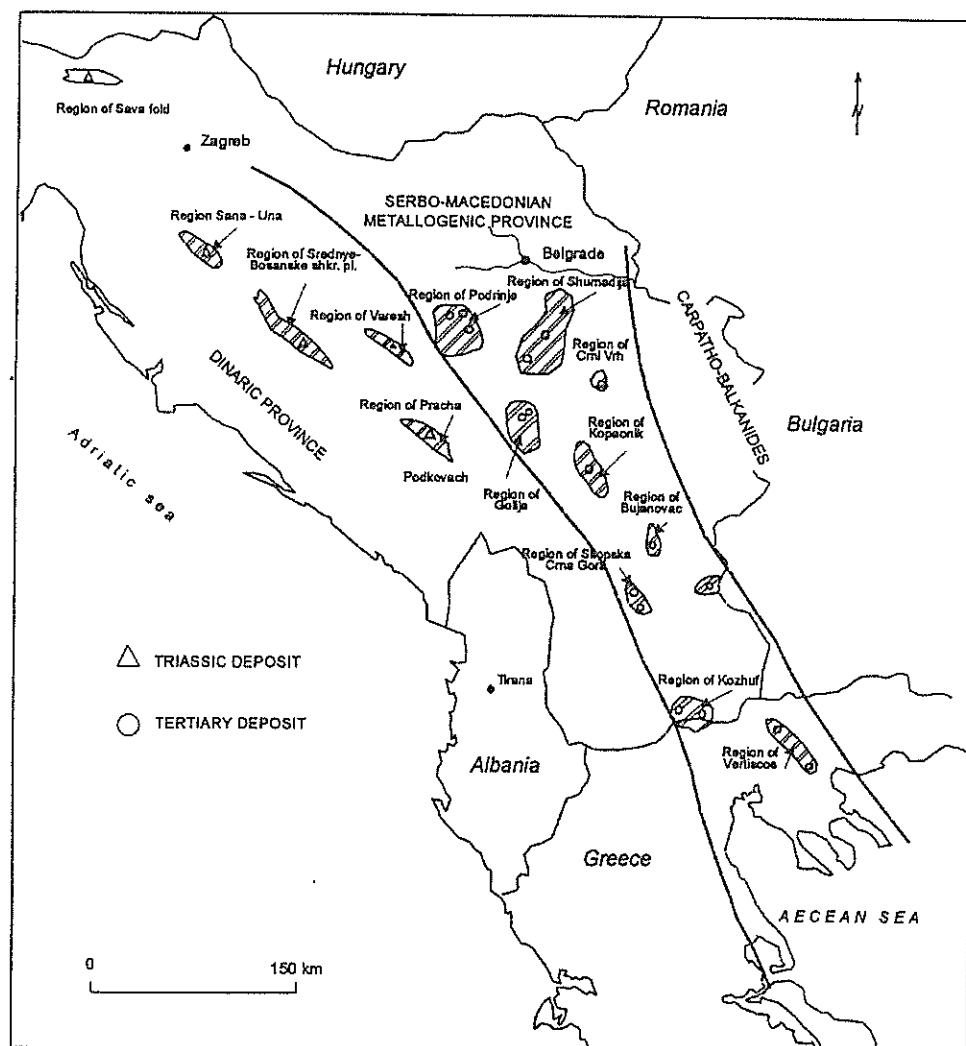


Fig.30. The most significant metallogenic antimony units in the SE Europe including the Kozuf district (Jankovic, 1979)

Сл. 30. Положба на важните металогентски антимоновски единици во ЈИ Европа вклучувајќи ја Кожуфската област (Јанковиќ, 1979)

Table 18: The main metallogenic features of selected Tertiary antimony mineralization in the Serbo-Macedonian-Anatolian metallogenic province

Deposit	Brasina Zajaca	Rujevac	Rajiceva Gora	Lojane	Lahanas	Bozukur Gomuskey Kitahya	Alsar
Elements	Sb: 1-5% Sb	Sb, As, Pb, Zn; 2-4% Sb 1 % As; 15 % Pb; 4 % Zn	Sb, Pb, Zn	Sb, As \pm Ni	Sb \pm W	Sb, As, Tl, Au (?); 4 % Sb; 0.5 % Pb; 0.7 % Zn 5 % As 0.45 % Tl	Sb, As, Tl, Au; 2.5 % Sb, 3 % As, 1-3 g/t Au 0.15 % Tl
Primary minerals	Stibnite Pyrite bravoite sphalerite cinnabar chalcocopyrite quartz chalcedony barite calcite	Stibnite realgar orpiment pyrite arsenopyrite sphalerite galena tetrahedrite Pb-Sb sulphosalts cinnabar gudmundite quartz calcite	Stibnite realgar pyrite arsenopyrite bravoite sphalerite galena Pb-Sb sulphosalts tetrahedrite cinnabar chalcocopyrite quartz	Stibnite realgar orpiment pyrite marcasite bravoite melnikovite pitchblende greigite molibdenite quartz chalcedony calcite barite	Stibnite pyrite marcasite arsenopyrite wolframite (Pilaf Tepe) quartz calcite	Stibnite (idionorphous and oolitic) orpiment realgar cinnabar-bergrite pyrite marcasite freibergite galena sphalerite Tl - ulphoan- timonide barite quartz tetrahedrite native S skorodite gypsum	Stibnite realgar orpiment gold Tl-minerals (lorandite) Pyrite marcasite melnikovite arsenopyrite Pb-Sb sulphosalts maucherite bravoite cinnabar quartz calcite barite chalcedony
Wall rocks	Limestone / shists	Silicified limestone schists	Contact serpentinite / flysh- volcano sedimentary rocks	Serpentinite	Micaschists silicified less sericitized and argillized	Siliceous sinter with tuffs beds	Tuffaceous dolomite/dolomi- te volcanics- silicified, argillized
Type of mineralization	Contact- metasomatic jasperoid, Compact dissemination	Jasperoid Sb ore, Complex Zn-Sb-As-Pb ore	Mineralized fractured ore along serpenti- nite flysh contact Compact / dissemination	Mineralized fracture zones	Mineralized fissures	Hydrother- mal sedi- mentary massive ore and dissemination	Jasperoid type
Morphostruc- tural types	Stratiform lenses, nests	Lenses veins	Stratiform lenses, nests	Lenses veins	vein, veinlet nest	Lenses beds, breccia	Lenses
Reference	Jankovic 1967	Jankovic 1990	Jankovic 1990	Jankovic 1979	Jankovic 1979	Jankovic 1982	Jankovic 1993 Boev 1993

So far identified antimony deposits are classified into three main groups:

I. Deposits that originate from highly differentiated hydrothermal solutions and composed of almost monomineralic associations in which stibnite and quartz are the principal minerals.

Ore deposits of this group are usually located at a fairly long distance from magmatic complexes (i.e. Lisa, Bujanovac, Takovo, Crni Vrh a.a. in Yugoslavia, and Katiforikon and Lahanas in Greece).

II. Complex mineral associations in which stibnite is the principal ore mineral originating from incompletely differentiated ore-bearing hydrothermal solutions.

Antimony is accompanied by considerable amounts of As, minor Hg and sporadically tungsten. The number of ore metals rarely exceeds two or three.

Among these antimony deposits the following metal associations are distinguished;

◆ Ab-As + Tl: The deposit at Alsar and Smrdliwa Voda in the Republic of Macedonia.

◆ Sb-W: Pilav Tepe (Lahanas) and Filadelfion in Greece belong to this group.

◆ Sb-Fe: Stibnite and berthierite association derived from hydrothermal solutions low in sulphur (the Krstov Dol deposit in Macedonia).

Table 19: Trace elements in stibnite from some deposits (Emission spectrographic analyses, ppm ., Mudrinic, 1978; Terzic, 1982)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
As	7700	1320	637	263	890	199	538	676	7500
Tl	155	33	25	12	325	8	857	210	555
Pb	10000	358	434	179	2675	410	373	1663	25
Zn	1161	279	650	218	462	82	535	14	14
Cu	117	45	18	215	142	131	116	312	135
Hg	31	205	1	-	103	1091	450	21	97
Ni	37	3	4	5	79	2	313	11	17
Co	1	3	2	1	5	2	406	1	2
Cr	0.5	2							
W	0.3	14	68		31		25	2	61
Mo	0.9	2	2		2	1	606	16	4
Ag	10000	383	111	60	8	2	1	229	230
Au				14.6					
Bi	4	26	8				130		32
Ba	76	271	310	192	331	149	34	77	116
Sr	83	459	83	35	19	5	15	5	19
B	23	9	13	33	14	17	5	6	13
F	11	75	16	12	9	4	20	1	76
Na	337	10000	293	463	321	596	444	190	10000
Cl	322	245	86	96	163	121	89	94	149
Mn	425	32	105	56	400	71	100	64	124
Ga	9	20	5	8	8		4	3	22
Ge						49	16		

A - Rujevac; B - Brasina; C - Stolice; D - Trbusnica; E - Rajiceva Gora;
F - Bujanovac ; G - Lojane ; H - Krstov Dol; I - Alsar

◆ Sb-Hg: Common occurrences of antimony and mercury are rare (the Takovo deposit) and are not considered as a typical metal association for the Tertiary antimony deposits of the Balkan Peninsula.

Table 20 shows mineral associations in selected antimony deposits of the Balkan Peninsula.

Table 20: Mineral associations in selected antimony deposits of SE Europe and Western Asia (primary minerals only, Jankovic, 1979)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
STIBNITE	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
REALGAR	xx				x	xx		x	xxx	xxx			
ORPIMENT	x				x	x		x	xxx	xxx			
METASTIBNITE	x						xxx				xx	x	
WOLFRAMITE							x	x				x	
SCHEELITE													
PYRITE	xx	x	x	xx		x	xx		xx	xx	xx	xx	xx
MARCASITE				xx		x			xx	xx			x
PYRRHOTITE						x							
ARSENOPYRITE	x			x	x	x				x	x	x	
BRAVOITE		x				x			x	x			
SPHALERITE	xx	x	xx	xx	x	xx	x	x					x
GALENA	xx		x	xx		xx	x						x
RAMMELSBERGITE									xx				x
MELNIKOVITE													
FREIBERGITE													
BOURNONITE	x			x		x							
BOULANGERITE	x		x	x		x							
JAMSONITE	x			x		x		x					
ZINKENITE	x												
PLAGIONITE	x												
ROBINSONITE	x												x
TETRAHEDRITE	x			x		x			x	x			x
CINNABAR	x	x			xx	x			x				
MOLYDENITE													
CHALCOPYRITE		x		x		x		x					
BERTHIERITE				xx				xx				x	
GUDMUNDITE	x												
GREIGITE													
PITCHBLEND									x				
LORANDITE										xxx			
VRBAITE										x			
PARAPIERROTITE										x			
RAGUNIT										x			
SIMONITE										x			
REBULITE										x			
PICOTPAULITE													x
NATIVE SULPHUR													
QUARTZ	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
CHALCEDONY	x	x	x	xx	x	x	x		xx	xx			xx
BARITE		x			x	x			x	x			xx
CALCITE	xx	xxx		xx		x		x	xx	xx	x		

xxx - Main mineral; xx - Accompanying mineral; x - Minor abundance

Deposit: From (A) trough (M) : Yugoslavija ; A - Rujevac ; B - Brasina ;
 C - Trbusnica ; D - Srebrenica ; E - Bujanovac ; F - Rajiceva Gora ;
 G - Osanica ; Macedonia ; H - Krstov Dol, I - Lojane ; J - Alsar ; Greece ;
 K - Lahanas / Pilav Tepe ; L - Filade-lfion ; Turkey ; M - Gumuskoy ;

Table 21 shows trace elements of realgar from Alsar, Lojane and Smrdliwa Voda deposits. Data indicate that Tl concentration in realgar is very high due to the presence of Tl-sulphosalts (e.g. Alsar deposit).

Table 21: Trace elements of realgar from selected deposits
in Republic of Macedonia (spectrochemical analyses, ppm)

El	Lojane					Alshar					Smrdliwa Voda			
	3000	2000	1000	5000	7000	3000	1000	200		100	420	265	400	2400
Sb	> 1 %	> 1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%
As														
Be						3				8				
Te														
P														
Pb	10	3	3	3	3	2	2	1	3	1	30	7500	5	5
Sn						7	3	3		7				
Cu	1	0.4	0.5	0.5	0.4	0.3	0.5	0.2	0.6	0.5	4	50	100	5
Ag							0.5		1	0.5		1		
Zn	800				1800					300		350		
Cd					5									
Co			10	3	8				3	10			3	
Ni	10	10	50	20	30	10	8		15	15		50	10	5
Zr						10			15					
Mo	10	3		10	10	10	5	3	8	8		10	3	5
Ta														
Nb									10					
Bi												3		
In														
Ge														
W				100			100							
Ga			3	3			5							
Tl	300	100	500	100	1000	300	1000	1000	>1%	>1%	10	165	200	250
Cr		5	100			6								10
V				10		30								
Na	5000	5000	5000	4000	3000	1000	1000	3000	3000	1000	1000	500	1000	3000
Li														
Ba						150				100				
Sr						100		100	100	100				
Sc						6			5	3				
B	10	15	10	7		30			20	3	5		3	
Hg	50	30												
Ca	100	1000	>1%	100	300	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	300	100	1000	500
Al	100	300	3000	200	200	300	>1%	500	1000	5000	>1%	>1%	>1%	>1%
Mg	100	2000	>1%	200	300	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%
Mn	5	30	100	5	5	200	30	150	>1%	3000	100	300	1000	800
Fe	100	200	800	200	200	7000	1500	9000	>1%	7000	>1%	2000	3000	5000
Ti			100			150	30	80	300	60	100	50	200	100
Si	>1%	>1%	>1%	>1%	5000	3000	500	300	3000	400	>1%	>1%	>1%	>1%

III. The third group of antimony deposits dominated by polymetallic association have been formed from slightly differentiated complex solutions. Ore deposition resulted in formation of complex deposits where, besides antimony, other metals can reach economic concentrations.

Antimony in these deposits occurs not only as stibnite, but often as diverse sulphosalts, mostly Sb-Pb sulphosalts. Based on metal and mineral associations the following deposits are distinguished:

◆ Antimony-lead/zinc-minor arsenic is the most frequent association of polymetallic deposits. The gradual transition between mono metallic antimony deposits/ore bodies and lead- zinc deposits/ore bodies are common; in the former deposits, antimony is mainly represented by sulphosalts (i.e. the deposits at Rujevac, Rajiceva Gora, Srebrenica, Trbusnica and Samar in Yugoslavia, and Pontokerasia in Greece).

◆ Antimony-arsenic-minor thallium, nickel, uranium: The Lojane deposit in Macedonia belongs to this type.

Arsenic deposits.- Arsenic is commonly an accompanying component of antimony deposits. Important arsenic concentrations are known in the Alsar and Lojane deposits.

Arsenic mainly occurs as realgar, accompanied by some orpiment, while arsenopyrite is rare and occurs mainly in lead-zinc deposits.

Principal ore deposits of the Kozuf district

The Kozuf metallogenic DISTRICT is defined by its ore mineralization and controlling factors of its spatial distribution.

Based on available knowledge and the degree of investigations carried out several mineralization styles and metal associations such as copper, antimony, arsenic, thallium and gold were identified in the domain of the district. The Sb-As-Tl-Au is the predominating mineralization.

The following morphogenetic types are distinguished :

- Volcanogenic epithermal replacement mineralization of Sb-As-Tl association,
- Carlin-type gold mineralization,
- High sulphidation enargite vein-type mineralization accompanied, most probably, by gold mineralization as well
- Porphyry copper mineralization
- Epithermal Sb-As-Fe mineralization of vein-lense type related with fractures in the crystalline schists,

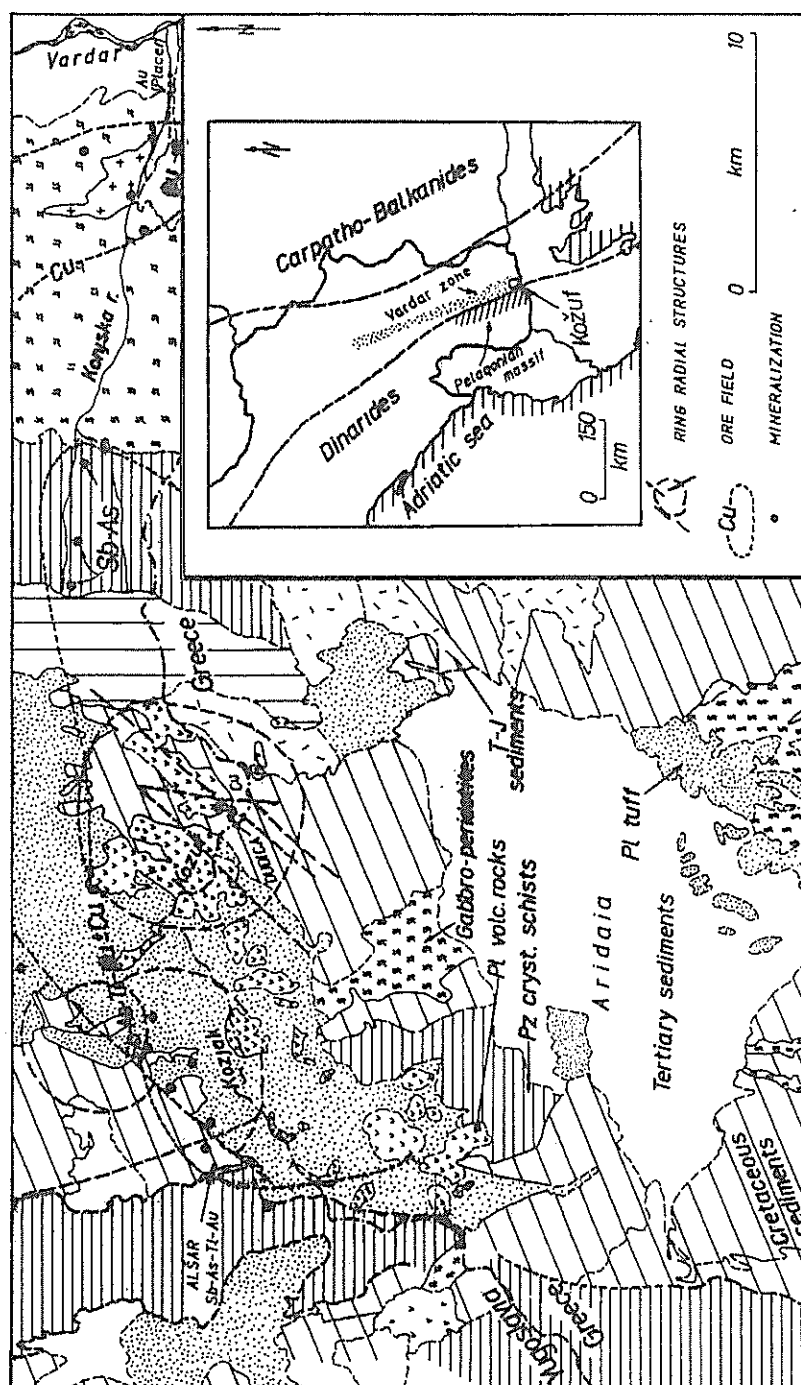


Fig. 31. The position of metallogenic distrikt of Kozuf (Jankovic, 1993)

Сл. 31. Положба на металогенетската област на Кожуф (Јанковиќ, 1993)

- Solfataric products are represented by native sulphur and marcasite, sporadically associated with galena.

The mineralization is of Pliocene age.

Magmatism of calc-alkaline suites and structures, both volcanic ring-radial and regional fractures are the principal factors controlling distribution of mineralization in time and space. Magmatic complexes are the principle source of ore metals and/or the source of heat energy for the formation of hydrothermal ore-bearing solutions that mobilized ore minerals from ultimate sources and transported them to the site of precipitation of mineral parageneses.

Fig. 31 shows the sites of mineralization of the Kozuf metallogenic district. The distribution pattern of mineralization is characterized by both lateral and vertical zoning. The central part of the district contains copper mineralization, surrounded by Sb-As \pm Tl \pm Au deposit and occurrences (e.g. Alsar and Smrdliva Voda).

The Kozuf district is poorly explored, except of the Alsar deposit, and to some extent, the Dudica mineralization.

All so far identified mineralization styles of the Kozuf metallogenic district will be reviewed in this Monograph, with particular reference to the Alsar deposit.

ALSAR Sb-As-Tl-Au DEPOSIT

The Alsar complex Sb-As-Tl-Au deposit is one of the unique deposits in the world not because of its size, but mineral composition. It contains significant thallium concentrations that classify it as a unique deposit containing that metal. Besides economically significant antimony and arsenic concentrations, the Alsar deposit is the first Carlin- type gold deposit found in the Balkan Peninsula during the mid 1980s.

The latest mining activities started in 1881, and with some interruptions, lasted till 1913. During that period mainly arsenic ore was excavated and exported to Thessaloniki, Greece and Germany. Small amounts were mined out in the outcrops of the deposit. There is no data about the amount of arsenic ore mined out at that time.

The mineral potential of arsenic in the deposit is estimated at some 15.000 tons. According to today's criteria arsenic is a harmful component that results from antimony processing.

During the final years of the last century the first thallium minerals were discovered (lorandite, vrbaite a.a.) as constituents of arsenic-antimony ore.

Fig.32 shows a panoramic view of the Alsar area.



Fig.32. Panoramic view of Alsar (Photo, Boev)

Сл. 32. Панорамски поглед на Алшар (фото, Боев)

Exploration for antimony carried out from 1953 to 1957 and from 1962 to 1965 resulted in the discovery of significant reserves of low grade ore. However, high arsenic contents in Sb-concentrations has precluded economic exploitation. The latest exploration for antimony was carried out in 1970-1973.

Mineral potential of the Alsar deposit, both mined out and available ore, exceeds 20.000 tons of antimony with 0.5 % Sb as cut-off grade.

The name of the deposit pronounces as Alsar (Alshar), deriving the name of former Allchar mine (abbreviation of Allatini - a bank institution, owner of the concession, and Charteau - a mining engineer who worked in the mine).

Special interest for thallium as possible solar neutrino detector gave a new impulse for systematical investigations of thallium mineralization in the north part of the Alsar deposit (i.e. the Crven Dol ore body). This was an international LOREX Project aiming to establish reliability of the mineral lorandite from this deposit as thallium solar neutrino detector (Pavicevic, 1986, 1994). Some adits as no. 21 have been re-opened to enable taking the samples. This activity lasted from 1987 through 1993. Later it was restricted to laboratory investigations.

The mineral potential of thallium in the Alshar deposit has been estimated at 500 tons (order of magnitude).

The possible presence of gold in the Sb-As-Tl association at Alshar was initially suggested by Radtke and Dickinson (1984). During the 1986-1989 period gold mineralization was systematically explored. The results of both field and laboratory studies showed that the geological, geochemical, mineralogical and hydrothermal alteration features are strikingly similar to those which characterize Carlin-type mineralization of the Western United States (Percival and Radtke, 1990; Percival et al., 1992).

Unlike the Carlin-type gold deposits in the Western USA, the Alshar mineralization is hosted not only by sediments, but volcanics as well.

It should be emphasized that the Alshar deposit is not fully explored and the metallogenic studies completed. The current investigations are still in progress.

For the results of previous studies of the Alshar deposit, the reader is referred to Ivanov (1965, 1968), Jankovic (1960, 1979, 1982, 1988, 1993), Percival and Boev (1990), Percival et al. (1992), Percival and Radtke (1994), Boev and Serafimovski (1996) and for investigation of minerals to Krenner (1894), Locka (1904), Jezek (1912), Caye et al. (1967), Laurent et al. (1969), Johan et al. (1970, 1975), Terzic (1982), Balic-Zunic et al. (1986a,b, 1993), El Goresy and Pavicevic (1988), Palme et al. (1988), Jankovic and Jelenkovic (1994), Pasava et al. (1989, Frantz (1994), Frantz et al. (1994), Cvetkovic et al. (1994), Litbowitzky et al. (1995).

Regional geologic setting

Spatially the Alshar deposit is located along the western flank of the unstable Vardar zone and the Dinarides or rigid Pelagonian crystalline block on the west, about 50 km south-west of the town of Kavadarci in close proximity to the Greek - Macedonian border.

Mineralization is associated with a Pliocene volcano-intrusive complex of calc-alkaline suites, controlled by deep fractures striking mostly N - S and SW - NE.

This igneous complex formed on a basement composed predominantly of Triassic sediments, Jurassic ophiolite (gabbro-peridotites prevail) and Cretaceous sediments.

The terrain adjacent to the deposit is composed of several litho-stratigraphy members (Fig. 33).

The wide vicinity of the Alsar deposit is characterized by complex tectonic relations in which N - S structures of deep fractures along the contact of the Vardar zone and the Pelagonian massif play an important role. Volcanic structures and subvolcanic intrusions of calc-alkaline magma formed at their intersections with neotectonic fractures SW - NE. The age of subvolcanic intrusions is the same as in other parts of the Kozuf area, and in the case of the Alsar deposit these intrusions belong to the youngest phases (3.9 - 5.1 m.y.).

All geological units, except those of the Pliocene shallow basin, demonstrate an elongation with north-south trend and are tectonically rather dislocated.

Precambrian albitic gneisses with sporadic amphibolite lenses belong to the oldest rocks in the wide vicinity of Alsar. Sporadic marble masses occur in the gneisses.

Paleozoic schists, phylites, locally cipolines, metasandstones, argilloschists and quartzites are not widespread.

Triassic sediments comprise a large portion of the terrain in the Alsar area. They occur in two basic facies: (i) as marbelised limestones and dolomites and (ii) claystones and sandstones with sporadic masses of diabases and local green schists.

Jurassic rocks are represented by diabase-chert formations composed of limestones, sandstones, clayshists, quartzites, cherts sedimentary facies as well as strongly serpentized gabbro-peridotite complexes of harburgitic-dunitic composition. Small deposits with podiform chromite bodies (Arnicko at al.) have been found in the latter. Serpentinities also occur as separated narrow bands with tectonic borders on surrounding rocks. They were brought to the area as a result of processes associated with diapirism. This is indicated by intensive tectonic fracturing and dislocations that affected serpentinites marking the zone of tectonic disruption of the western margin of the Vardar zone.

Upper Cretaceous sediments have a significant spread in the vicinity of Alsar. They occur in several facies such as:

- Barremian-Albian conglomerates and
- Turronian limestones

These rocks make up the hanging-wall in the Ni-Fe Rzanovo deposit.

Upper-Eocene series consists of basal conglomerates covered by flysch sediments (alevrolites, clays, sandstones, and limestone intercalations).

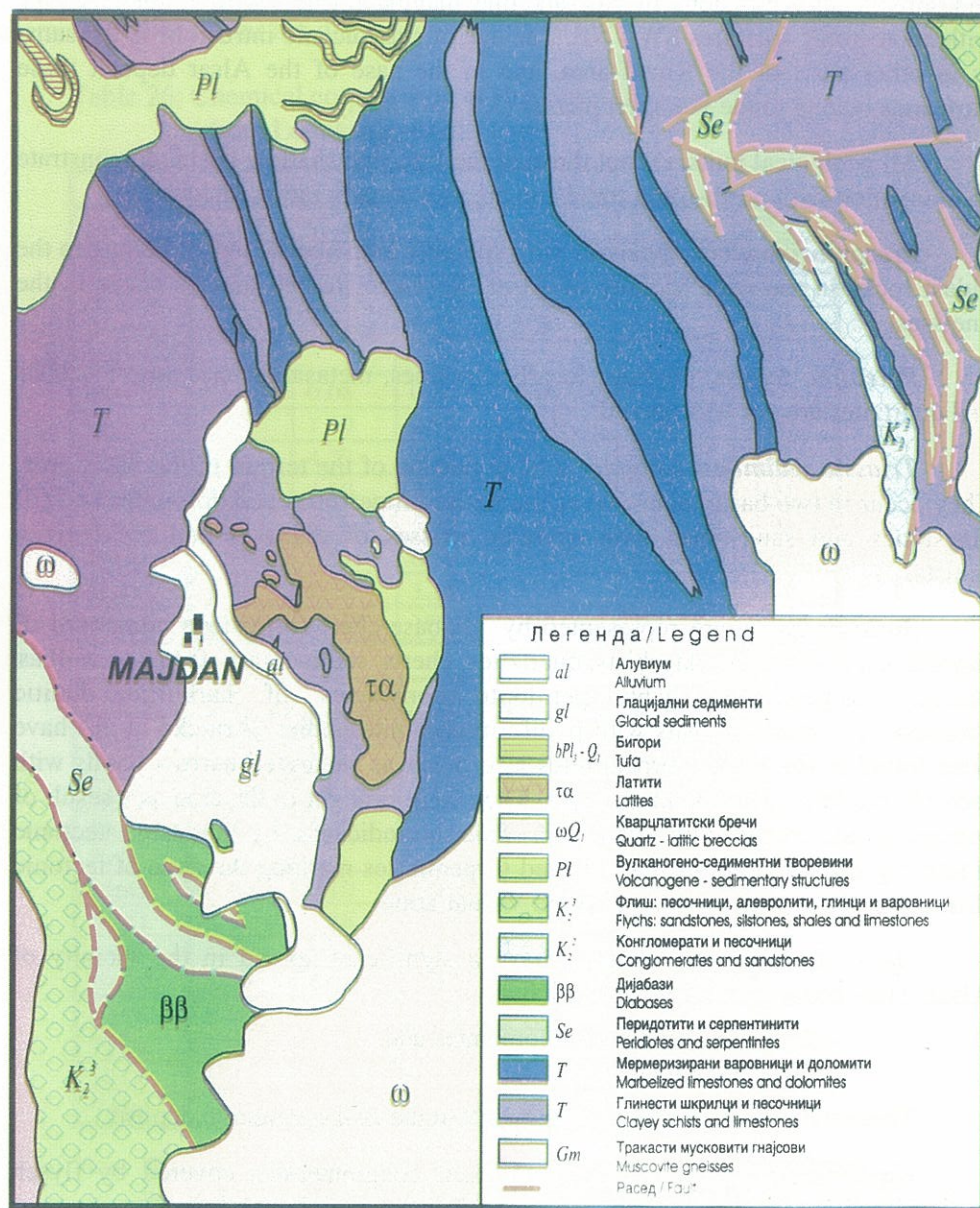


Fig. 33. Geologic map of the vicinity of Alsar

Сл.33. Геолошка карта на пошироката околина на Алшар

Pliocene lacustrine sediments and pyroclastites are wide spread in the vicinity of Alsar. Pliocene sediments consist of conglomerates and clayey-sandstone facies with local occurrences of marls. Small deposits of diatomaceous earths are occasionally noticed. Volcano-sedimentary suites with pyroclasts and clayey-sandstone sediments (Kojcov Rid north of Alsar) developed in individual Pliocene basins.

Quaternary sediments occur in the form of terraces, and as tuffs locally.

The volcano-intrusive complex of calc-alkaline rocks of Pliocene age is part of the wide Kozuf area. Its petrologic features are shown in detail by Boev (1988).

Latites, minor quartz latites and andesites (near Studena Voda) occur in the wide area of Alsar.

Local Geologic Setting

Deposition of sandstone and claystone, followed by bedded and massive carbonate rocks (limestone, dolomite, marble) took place in the Middle and Upper Triassic. These rocks are the basement of the Alsar deposit (Fig. 35).

The quartz-sericite-feldspar schists are developed along the eastern flank of the deposit, while the central part is built of dolomite, marble, and sporadically limestone.

The dolomite series underlies marbel. Based on fission traces the age of dolomite was determined as 250 m.y. (Lepitkova, 1995).

Fig. 34 shows distribution pattern of REE in the dolomite of the Alsar deposit.

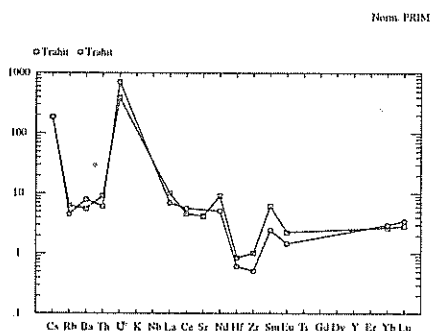


Fig. 34. Distribution pattern of REE in the Ashar dolomite
(from: Lepitkova, 1995)

Сл. 34. Дистрибуција на ретките земји во доломитите од Алшар
(Лепиткова, 1995)

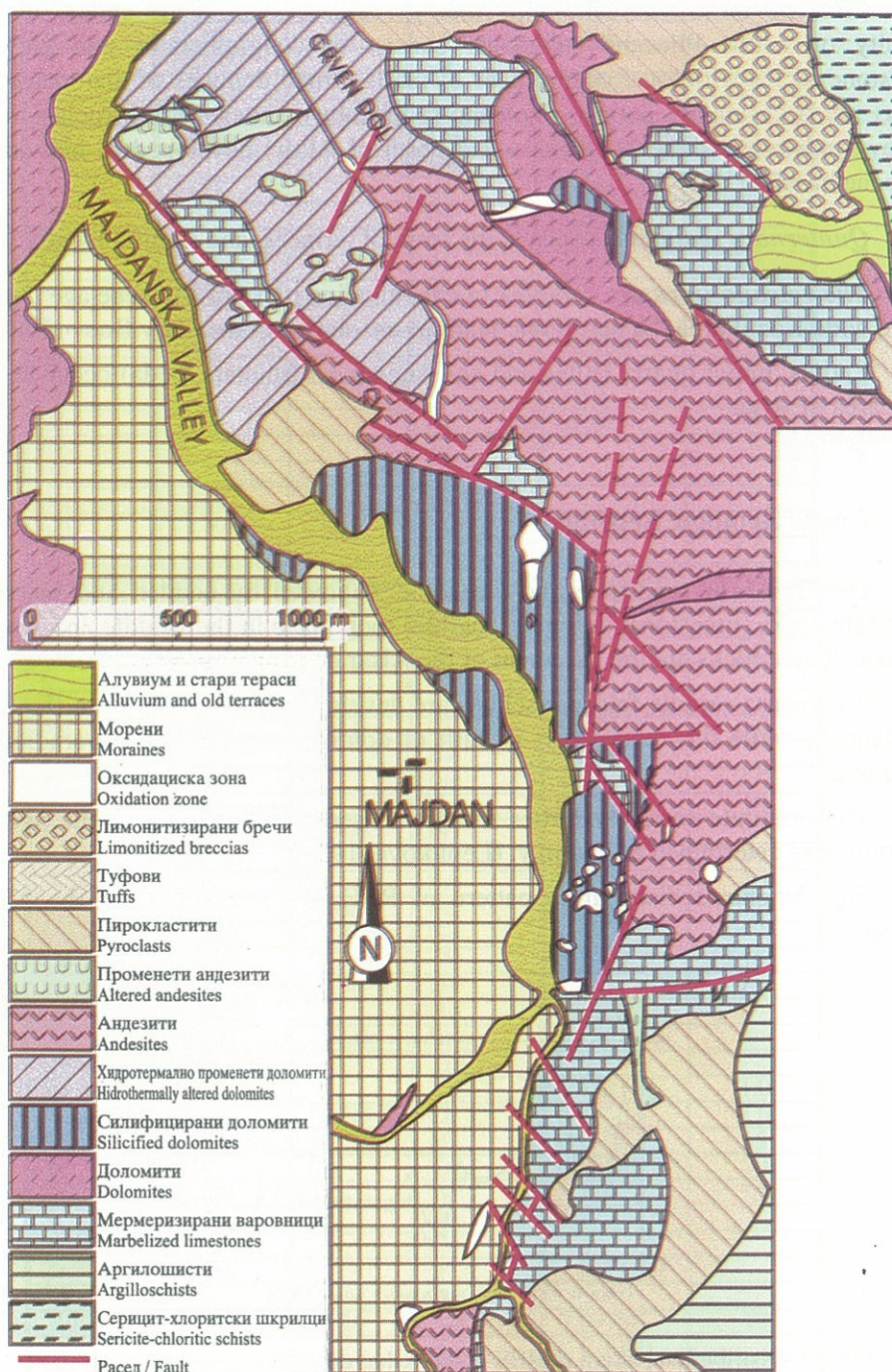


Fig.35. Geologic map of Alsar

Сл. 35. Геолошка карта на Алшар

Table 22 shows the chemical composition of fresh and hydrothermally altered dolomites from Alsar including trace elements.

Table 22: Chemical composition of dolomite (Percival and Radtke, 1994)
(major elements concentration in % ; trace elements, ppm)

	1	2	3	4	5
SiO ₂	2.06	0.94	3.30	23.90	20.40
TiO ₂	0.03	0.02	0.06	0.07	0.14
Al ₂ O ₃	1.24	2.13	1.00	1.70	4.06
Fe ₂ O ₃	0.21	0.26	15.04	1.37	1.50
FeO	0.13	0.02	0.05	0.30	0.56
MnO	0.02	0.03	0.08	0.06	0.08
MgO	1.50	19.80	15.30	15.60	13.50
CaO	51.40	30.20	26.10	24.10	21.00
Na ₂ O	0.06	0.07	0.02	0.01	0.01
K ₂ O	0.12	0.10	0.09	0.39	0.81
P ₂ O ₅	0.19	0.17	0.42	0.23	0.27
LOI	42.70	46.14	37.73	31.98	35.76
Total	99.53	99.86	99.19	99.73	98.14
Au (ppb)	< 5	< 5	23	138	10
Ag	0.3	< 0.2	0.9	0.5	0.5
As	< 5	24	5300	1980	2.29%
Ba	48	23	29	26	38
Bi	< 5	7	< 5	7	6
Co	< 1	< 1	19	2	5
Cr	2	2	8	18	17
Cu	5	4	9	5	33
Hg	< 0.01	< 0.01	4.33	3.93	5.86
Mo	< 1	< 1	12	1	< 1
Ni	1	1	71	8	23
Pb	2	< 2	4	8	12
Rb	< 1	< 1	2	35	66
Sb	< 5	< 5	31	897	978
Se	< 5	< 5	7	< 5	9
Sr	232	98	45	66	42
Tl	0.3	0.4	390	690	730
W	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Y	10	1	14	1	5
Zn	8	6	23	9	49
Zr	5	10	14	21	28

1. Triassic marble; 2. Tertiary dolomite;
3. Argillic altered dolomite;
4. Argillic altered and silicified marble;
5. Argillic altered and silicified marble

Data shows pronounced negative anomalies (normalized values) of Rb, Ba and Hf, but positive anomalies of U.

These data indicate a marine origin of dolomite. In addition, increased contents of metals such as Zn, Hg, Tl, Mn, and Au can be noticed in dolomites affected by hydrothermal solutions.

Jurassic period is characterized by ophiolites (mainly mafic-ultramafics transformed into serpentinites) followed by Neogene mollase deposits in small lacustrine basins, containing locally diatomaceous earths and voluminous calc-alkaline volcanism in the form of tuffs, flows, volcano-sedimentary series and subvolcanic-hypabissal intrusions.

The Mesozoic rocks are unconformably overlain by Pliocene cover and glacial till. The earliest Tertiary rocks are very likely tuffaceous dolomite. It unconformably overlies the Mesozoic basement rock, particularly in the central, northern and southwest parts of the deposit. This unit is of volcano-sedimentary provenance and commonly mineralized.

The massive tuffaceous dolomite contains sporadically intercalated sequences of fine-grained tuff, water lain ash or volcanic glass. This volcano-sedimentary unit is 100-130 m thick (Percival, 1990).

The basal contact of the tuff and underlying Tertiary tuffaceous dolomite and pre-Tertiary rocks is often marked by an unconformity zone, 2 to 12 m thick. It consists of a mixture of unsorted and ungraded detrital material. This basal unconformity of the tuff unit indicates a discontinuity in the Tertiary stratigraphic section and the beginning of volcanic activity during which dolomite deposition took place (Percival, 1990). The basal contact zone is of particular interest as a preferred environment of hydrothermal alteration and mineralization, particularly in the central and southern parts of the deposit.

The unit of Pliocene felsic tuffs covers a large portion of the Alsar deposit. This volcanic sequence includes ash, crystal tuffs, tuff breccia and lacustrine tuffaceous sediments.

According to Percival (1990) the lowest level of felsic tuffs consists of soft and friable ash tuffs, grading upwards to a crystal lithic tuff and then into a crystal tuff. These tuffs contain sanidine, biotite and quartz phenocrysts in an aphanatic ground mass.

The composition of tuff braccia is similar to the crystal tuff. The tuffs deposited in the sublacustrine basins in the southern part of Alsar show bedding and contain tuffaceous sedimentary clay material (a volcano-sedimentary series).

The Alsar volcanic complex was investigated in detail by Frantz (1994), Frantz et al. (1994) and Lepitkova (1995).

Two principal volcano-intrusive phases have been identified in Alsar based on investigations carried out so far:

(a) a Miocene phase of calc-alkaline rocks occurring as dikes. Troesch and Frantz (1994) have determined a Miocene age (14.3 - 8.2 m.y.) for the volcanic phase. The age determination is based on $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ data obtained for plagioclase from Crven Dol (Table 23).

Table 23: Absolute age determination of volcanic rock from Alsar based on $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ of plagioclase (Troesh and Frantz (1994)

Minerals	Temperature (° C)	$^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$
Plagioklase	800	9.222 ± 0.842
	1000	8.279 ± 1.183
	1200	12.256 ± 0.762
	1400	14.323 ± 0.776

The volcano-intrusive rocks of this volcanic phase were completely altered by hydrothermal solutions during the Pliocene.

(b) The most significant volcanic rocks in Alsar developed as part of the Kozuf volcano-intrusive activities. Subvolcanic hypoabyssal intrusions formed, based on data from K-Ar investigations, during the period from 4.5 to 5.0 m.y. (Lepitkova, 1995; Frantz et al. 1994).

Boev (1985) determined the age of volcanic rocks from the vicinity of Alsar as pliocene.

Results obtained from determination of age by K/Ar method of andesites affected by hydrothermal processes indicate to absolute age of 3.9 to 5.1 m.y. (Lipolt and Fuhrman, 1986).

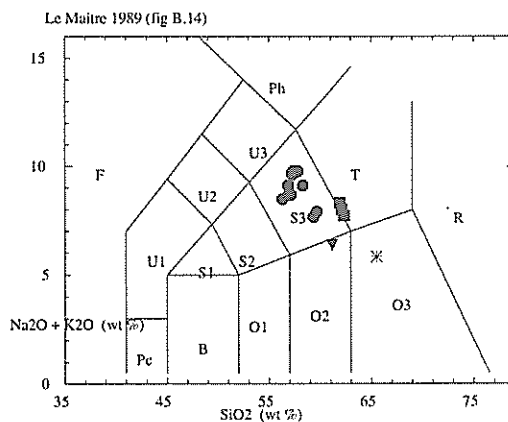
Determination of the age of volcanic rocks from Alsar was also carried out on sanidine and plagioclase (Table 24).

Table 24: The age of volcanic rocks from Alshar determined by $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ method (Troesh and Frantz, 1994)

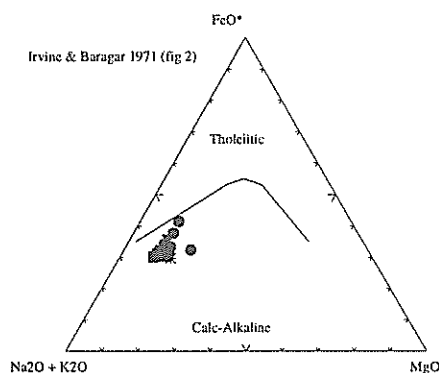
Mineral	Temperature (°C)	$^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$
Sanidinee	800	3.657 ± 0.137
	1000	3.334 ± 0.065
	1200	3.271 ± 0.063
	1400	3.261 ± 0.067
	1600	3.289 ± 0.170
Plagioklase	800	3.923 ± 0.319
	1000	3.328 ± 0.708
	1200	3.283 ± 0.757
	1400	5.027 ± 0.511
	1600	2.927 ± 0.058

It can be inferred that the volcanic activity in Alsar took place in the period between 3.9 to 5.1 m.y.. Based on Sr/ Sr ratio for latite (0.70856) it can be inferred that parent magma derived from lower continental crust/upper mantle domain (Boev, 1990/91).

a)



b)



c)

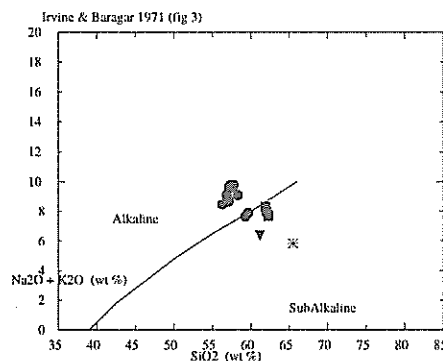


Fig.36. Diagrams of a) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$; b) $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ and c) $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{FeO}$ of volcanic rocks in the vicinity of Asar (from : Lepitkova, 1995)

Сл. 36. Дијаграми на; а) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$; б) $\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$, и в) $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{FeO}$ за вулканските карпи од околината на Алшар (Лепиткова, 1995)

Volcano-intrusive rocks of Alsar include latite, quartz-latite, trachyte, sporadically andesite and dacite (Fig. 36).

The volcanics of Alsar contain variable amounts of trace elements and REE. Table 25 shows the values of trace elements and REE from three samples of trachytes (Frantz, 1994). Fig. 37 shows the distribution of REE in the volcanic rocks of Alsar. It can be inferred that there is certain enrichment in light REE in regard to heavy elements. The relative enrichment in La is characteristic for the volcanic rocks of Alsar, whereas the Ce content (140-157 ppm), as well as Ce/Y (around 6) point to certain impoverishment in heavy elements. The Nd content is also high.

From the analysis it can be inferred that the enrichment in light REE elements indicates that magma originated from the continental crust and that it distinguishes it from toleitic basalts. The slightly pronounced minimum of Eu and the pronounced minimum of Dy indicate to the fractionation processes of primary magma and its contamination by rocks from the upper and lower crust (Lepitkova, 1995).

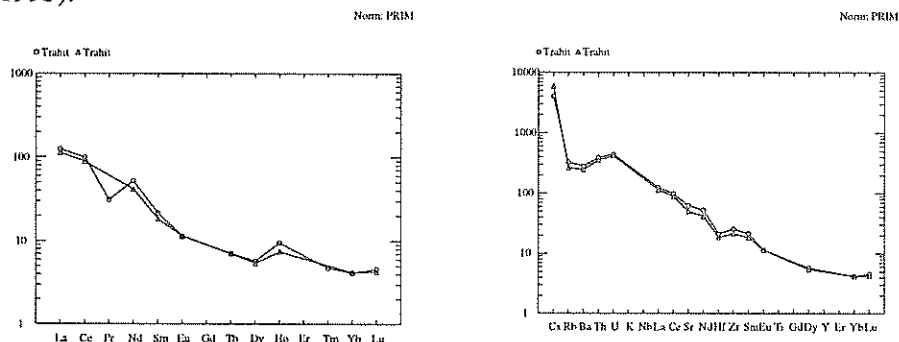


Fig. 37. Distribution pattern of rare elements (left) and REE of the trachytes from Alshar (right) (Frantz, 1994) (Lepitkova, 1995)

Сл. 37. Дистрибуција на ретките елементи (лево) и ретките земји во трахитите од Алшар (десно) (Frantz, 1994) (Лепиткова, 1995)

Table 25: Trace elements of the trachytes from Alsar in ppm
(Frantz, 1994, method INAA)

element	in ppm	error %	element	in ppm	error %
Li			Sn		
B			Sb	0.5270	10
C			Te		
F			J		
Na	167.0	3.0	Cs	1.330	6.0
P			Ba	34.80	13
S			La	6.340	3.0
Cl			Ce	7.300	5.0
K	41.00	15	Pr		
Sc	2.780	3.0	Nd	11.00	11
V			Sm	2.440	6.0
Cr	18.00	5.0	Eu	0.3400	6.0

Mn	38000	3.0	Gd	1.000	
Co	88.86	3.0	Tb	0.2400	13
Ni	< 20.00		Dy		
Cu	< 30.00		Ho	0.4700	20
Zn	593.0	4.0	Er		
Ga	< 0.6000		Tm	0.2700	20
Ge			Yb	1.200	6.0
As	637.8	3.0	Lu	0.1980	11
Se	< 0.40		Hf	0.2400	15
Br			Ta	0.03200	12
Rb	< 3.500		W	8.440	3
Sr	< 80.00		Re		
Y			Os		
Zr	10.0		Ir	< 0.00200	
Nb			Pt		
Mo	3.0	20	Au	0.494	3.0
Ru			Hg	0.7560	16
Rh			Tl		
Pd			Pb		
Ag	1.300	20	Bi		
Cd	12.00	20	Th	0.8000	14
In			U	8.520	5.0

element	in ppm	error %	element	in ppm	error %
Li			Sn		
B			Sb	0.4100	7.0
C			Te		
F			J		
Na	110.0	3.0	Cs	1.370	6.0
P			Ba	< 50.00	
S			La	4.440	3.0
Cl			Ce	9.900	10
K	310.0	4.0	Pr		
Sc	3.070	3.0	Nd	6.200	10
V			Sm	0.9800	10
Cr	16.10	6.0	Eu	0.2250	6.0
Mn	36000	3.0	Gd		
Co	118.0	3.0	Tb	0.1900	15
Ni	40.0	30	Dy		
Cu	< 20.00		Ho		
Zn	539.0	3.0	Er		
Ga	< 0.9000		Tm		
Ge			Yb	1.330	4.0
As	120.0	3.0	Lu	0.2360	4.0
Se	< 0.3000		Hf	0.1700	15
Br			Ta	0.02500	20
Rb	2.500		W	3.770	3.0
Sr			Re		
Y			Os		
Zr	5.000		Ir	< 0.00200	
Nb			Pt		
Mo	24.00	10	Au	0.00760	10
Ru			Hg	< 0.3000	
Rh			Tl	< 1000	
Pd			Pb		
Ag			Bi		
Cd			Th	0.5300	6.0
In			U	15.50	3.0

element	in ppm	error %	element	in ppm	error %
Li			Sn		
B			Sb	0.9300	6.0
C			Te		
F			J		
Na	16900	3.0	Cs	28.30	4.0
P			Ba	1760	7.0
S			La	78.50	3.0
Cl			Ce	157.0	4.0
K	31500	3.0	Pr	7.800	40
Sc	9.510	3.0	Nd	63.00	5.0
V			Sm	8.540	3.0
Cr	16.40	4.0	Eu	1.710	4.0
Mn	294.0	3.0	Gd		
Co	10.30	5.0	Tb	0.6900	5.0
Ni	11.00	30	Dy	3.800	3.0
Cu			Ho	1.400	15
Zn	56.00	10	Er		
Ga	19.70	7.0	Tm	0.3200	20
Ge			Yb	1.840	5.0
As	13.80	5.0	Lu	0.3010	4.0
Se	0.2000		Hf	5.930	3.0
Br			Ta	0.8200	5.0
Rb	181.0	3.0	W	3.200	11
Sr	1170	6.0	Re		
Y			Os		
Zr	250.0	10	Ir	< 0.00160	
Nb			Pt		
Mo	3.000	20	Au		
Ru			Hg	< 0.3000	
Rh			Tl	< 3000	
Pd			Pb		
Ag			Bi		
Cd	1.000		Th	34.10	4.0
In			U	9.750	4.0

General Characteristics of the Volcanic Rocks. Pliocene volcanic rocks occur either as subvolcanic intrusions in the shape of dikes and /or small intrusions, and extrusive volcanic material. Unlike Miocene volcanics, the younger rocks are relatively fresh and less affected by hydrothermal alteration processes (Lepitkova, 1995).

Latites. - Phenocrysts are clinopyroxene, andesine, sporadically biotite located in the ground mass of sanidine, andesine, Fe-Ti oxides and apatite.

The latites are the most common volcanic rock in the Alsar deposit. Their chemical compositions are displayed in Table 26.

Table 26: Chemical composition of the latites of Alsar (%)
(from Lepitkova, 1995)

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	57.28	57.43	57.77	56.30	57.20	59.32
TiO ₂	0.72	0.77	0.75	0.70	0.68	0.70
Al ₂ O ₃	17.29	17.41	17.68	17.31	18.00	17.90
Fe ₂ O ₃	5.60	5.84	5.73	5.20	5.62	5.25
FeO						
MnO	0.06	0.08	0.06	0.06	0.06	0.10
MgO	1.89	1.60	2.00	3.21	1.80	1.66
CaO	4.42	4.23	5.35	5.18	4.68	5.07
Na ₂ O	4.01	4.10	4.31	3.65	4.15	3.65
K ₂ O	5.60	5.70	5.45	4.82	5.53	4.01
P ₂ O ₅	0.57	0.51	0.50	0.44	0.51	0.52
H ₂ O	2.30	2.30	1.10	3.14	1.95	1.56
Total	99.74	99.97	100.7	100.01	100.18	99.74

	7	8	9	10	11
SiO ₂	59.65	56.86	56.90	57.12	58.30
TiO ₂	0.81	0.90	0.88	0.83	0.85
Al ₂ O ₃	18.12	17.70	17.90	17.49	17.01
Fe ₂ O ₃	5.38	5.30	5.32	5.48	4.73
FeO					
MnO	0.10	0.10	0.10	0.09	0.10
MgO	1.78	1.88	1.98	2.01	2.12
CaO	4.87	5.12	4.95	4.88	5.60
Na ₂ O	3.79	4.01	3.95	3.88	4.12
K ₂ O	4.11	5.10	4.75	4.80	4.98
P ₂ O ₅	0.50	0.48	0.44	0.47	0.56
H ₂ O	1.20	2.60	2.90	2.88	1.50
Total	100.31	100.05	100.01	99.93	99.81

Note: The method applied in determination of the chemical composition of the rocks is Inductive Connected Plasma (ICP - method)

Trachyte is characterized by holocrystalline porphyry texture with phenocrysts represented by sanidine, plagioclase, amphibole and biotite. The groundmass consists of microliths of the same minerals.

The chemical composition of the trachytes of the Alsar deposit is shown in Table 27.

Table 27: Chemical composition of the trachytes of Alsar (%)
(Lepitkova, 1995)

	1	2	3
SiO ₂	61.90	62.30	62.08
TiO ₂	0.70	0.65	0.72
Al ₂ O ₃	17.80	18.01	17.23
Fe ₂ O ₃	4.60	4.80	4.65
FeO			
MnO	0.10	0.09	0.09
MgO	1.30	1.39	1.35
CaO	4.72	4.30	4.18
Na ₂ O	4.01	3.61	3.85
K ₂ O	4.30	4.10	4.15
P ₂ O ₅	0.50	0.50	0.50
H ₂ O	0.85	0.88	1.11
Total	100.78	100.63	100.63

Method (Inductive Connected Plasma, ICP)

Dacite and *andesite* occur sporadically. Their chemical composition is shown in Table 28.

Table 28: Chemical composition of andesite and dacite of Alsar (%)
(from Lepitkova, 1995)

	1 (andesite)	2 (dacite)
SiO ₂	61.17	65.50
TiO ₂	0.53	0.58
Al ₂ O ₃	15.91	16.45
Fe ₂ O ₃	4.68	3.43
FeO		
MnO	0.04	0.10
MgO	1.24	1.49
CaO	3.37	3.84
Na ₂ O	3.82	2.33
K ₂ O	0.24	3.50
P ₂ O ₅		0.24
H ₂ O	4.77	6.79
Total	98.31	98.97

Applied method: Inductive Connected Plasma, ICP method.

Dacite consists of phenocrysts such as andesine, biotite, hornblende and minor quartz and sanidine, and of groundmass composed of microliths of andesine and sanidine as well as minor quartz, biotite, hornblende, apatite and Fe-Ti oxides.

Andesite is rare in the Alsar deposit. It is characterized by less alkalies than latite and trachyte-andesite.

Structural features

The faults and fault zones of the Alsar deposit are grouped into three principle sets based on strike orientation (Percival, 1990): N - NE20E, N35-50E, and N40-50W. Only in the southern part a series of E - W faults dominates.

Most of the structural features are marked by tectonic brecciation "juxtaposed stratigraphic relationships, topographic discontinuities and by a marked increase in hydrothermal alteration intensities along their traces" (Percival, 1990).

A major structural zone is developed along the northerly trending of the valley of the River Majdan. On the east side of this structure cliff-like outcrops of extensively silicified rocks (i.e. tuffaceous dolomite a.a.), sporadically mineralized, are developed (Figs 38 and 39).

In the underground antimony mine workings several NE-trending faults are identified, reaching the surface of the terrain. These fractured zones control the localization of antimony mineralization.

From the point of view of its regional position the Alsar deposits is situated on the Alsar - Radovis structure of NE-SW strike that can be clearly seen in satellite scanograms. It does not end in the Alsar deposit, but extends further to the terrains of neighbouring Greece. Most of the Kozuf volcanism in Miocene-Pliocene up to Pleistocene took place along this as well as on the Kozuf-Kuklis transverse structure.

The Alsar deposit itself is located on the cross sections between this structure and those of NNW-SSE to N-S strices, or those that separate the Pelagonian block from the Vardar zone.

Many of the structures exhibit a strip-type shearing movement, whereby the fault trace is actually a zone of sheared and broken rocks in a fine-grained gougy matrix. They contain large clay component (Percival, 1990).

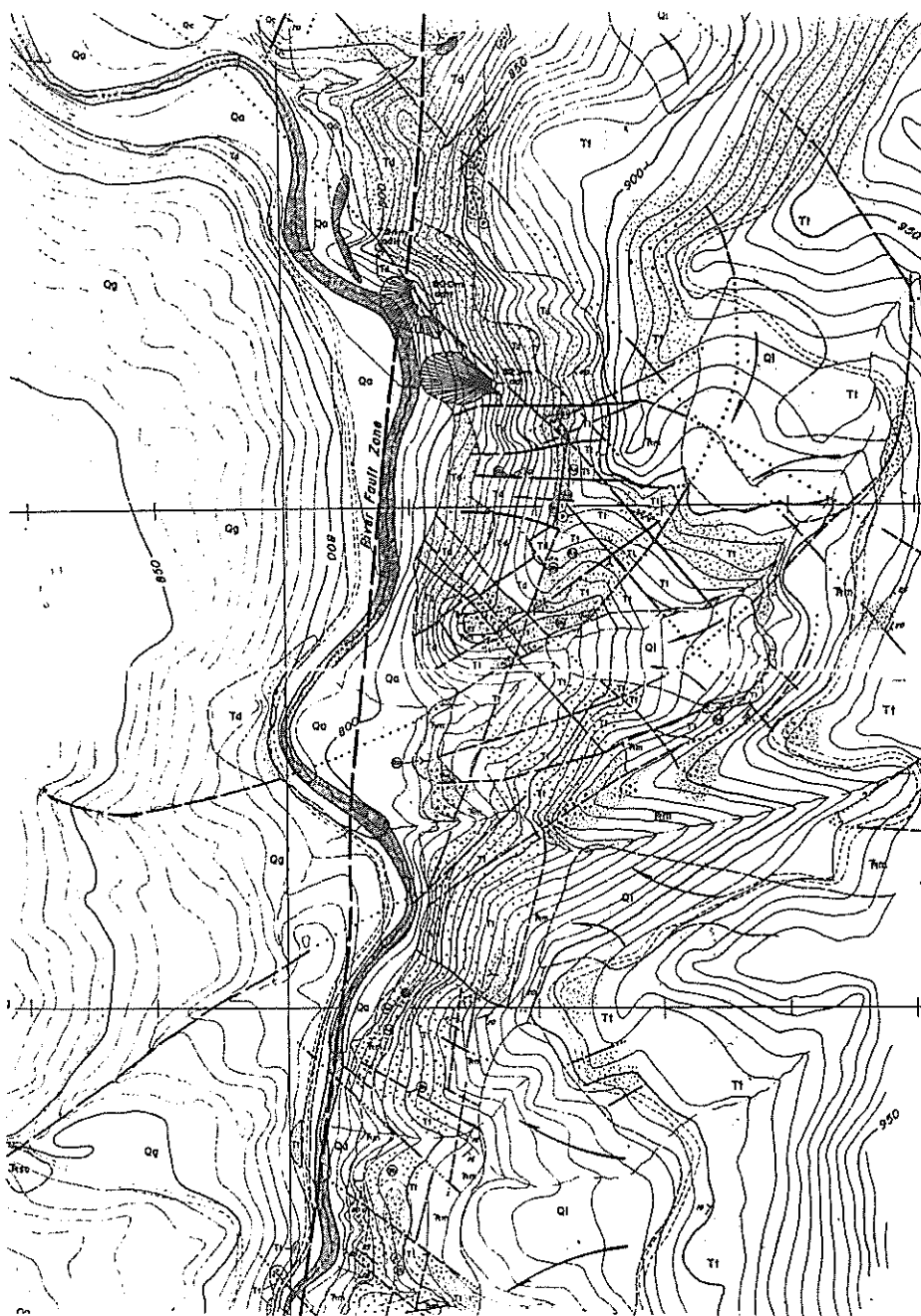


Fig.38. Structural pattern of the central and southern parts of Alsar deposit (Percival, Int, report, 1990)

Сл. 38. Структурни карактеристики на централниот и јужниот дел од наоѓалиштето Алшар (Percival, интерен извештај, 1990)

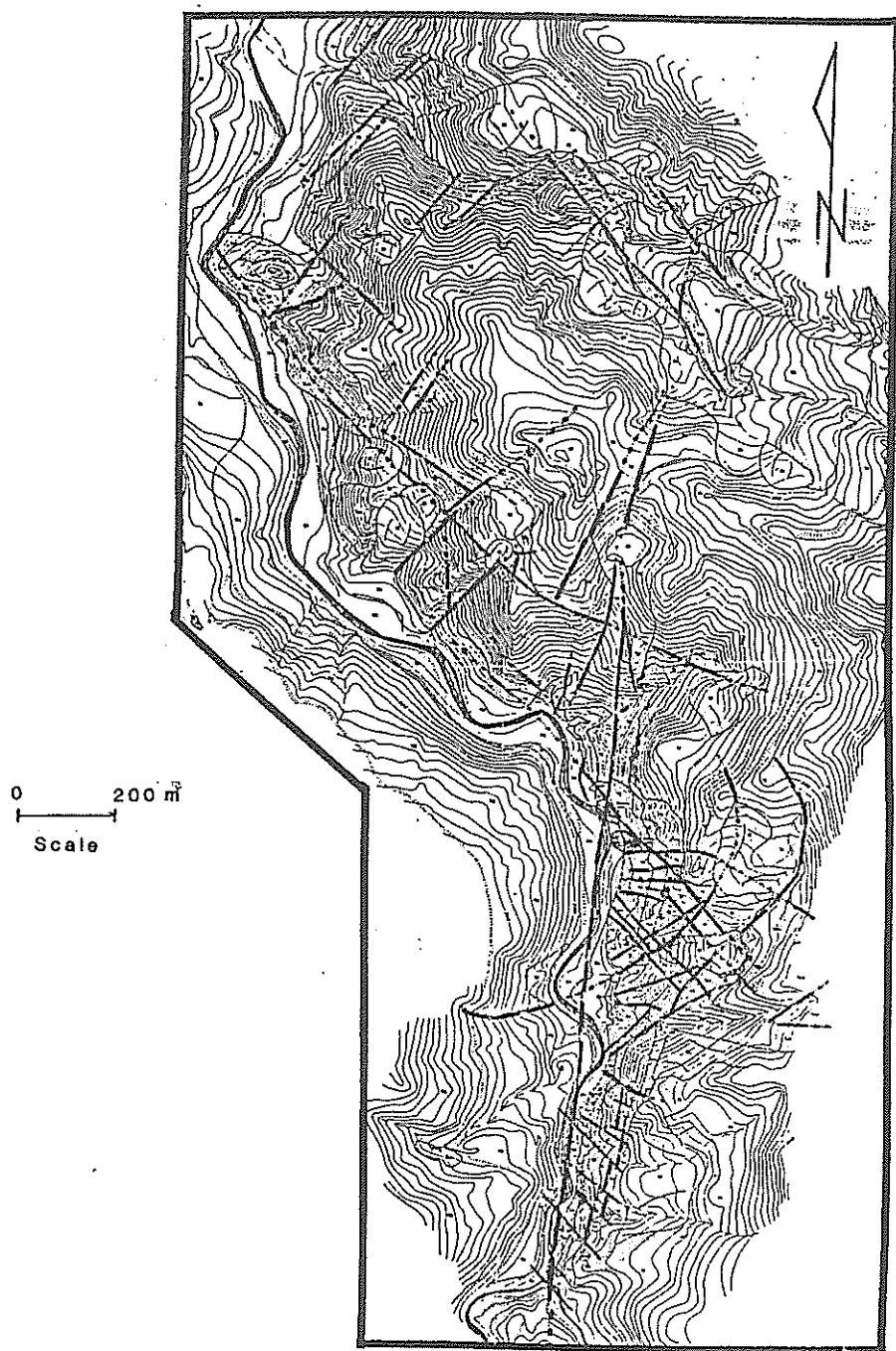


Fig.39. Map showing major structural trends in the Alsar area
(Percival, 1990, Int. Report, unpublished)

Сл.39. Картата ја покажува главната структурна контрола
во областа на Алшар (Percival, 1990, интерен извештај)

Fig. 40 shows a sketch of distribution pattern of lithostratigraphic members in the central part of the deposit. Fig 41 shows cross section through the southern part of Alsar deposit.

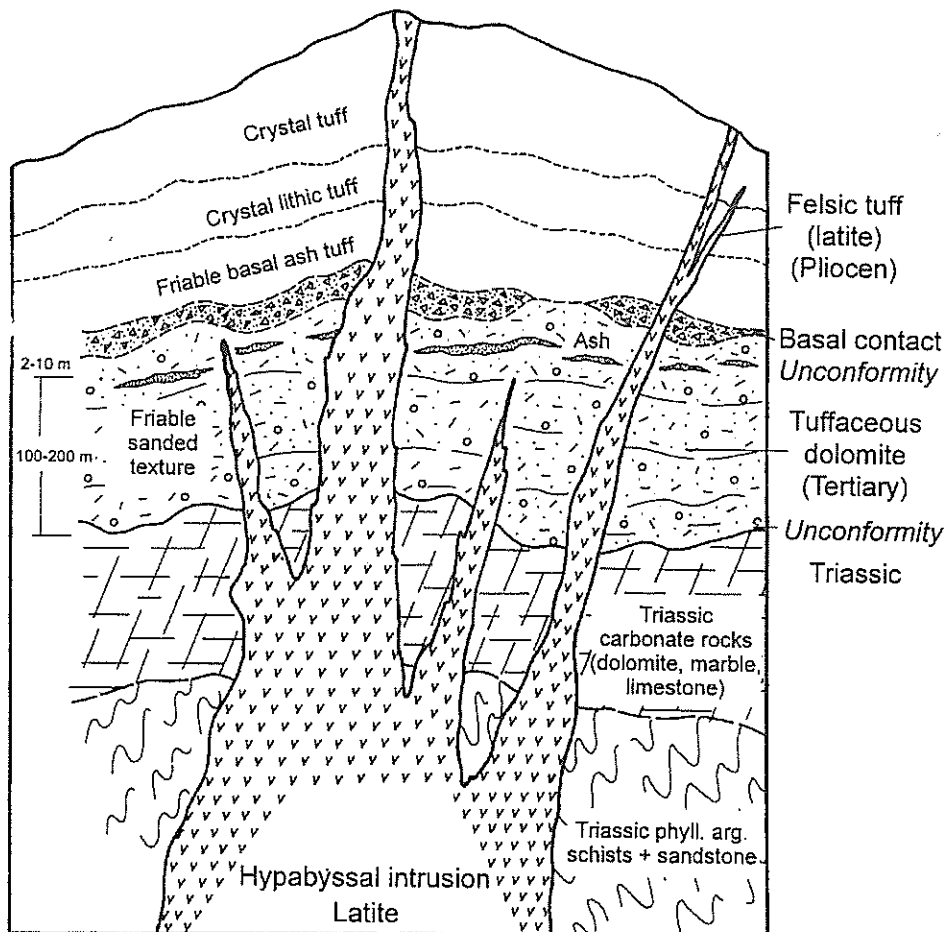


Fig. 40. A sketch of distribution pattern of litho-stratigraphic member in the Central part of Alshar deposit

Сл. 40. Скица на распоредот на литостратиграфските членови во централниот дел од наоѓалиштето Алшар

Environments of mineralization. The localization of mineralization is partially associated with environments characterized by increased porosity and permeability, typically related to fractures and fractured zones in the vicinity of subvolcanic intrusive bodies. Such steeply dipping ore-bearing structures resulted from slip-type shearing movements represented by brecciated rocks often in a fine-

grained gougy matrix. The increased porosity and composition of tuffs are a favourable environment for hydrothermal fluid migration and for introduction of sulphides and gold. A second favourable environment is a porous and permeable basal zone developed as a stratabound along the Triassic erosion surface. It is 5 - 10 m thick and several metres long (Percival, 1990), Fig. 41.

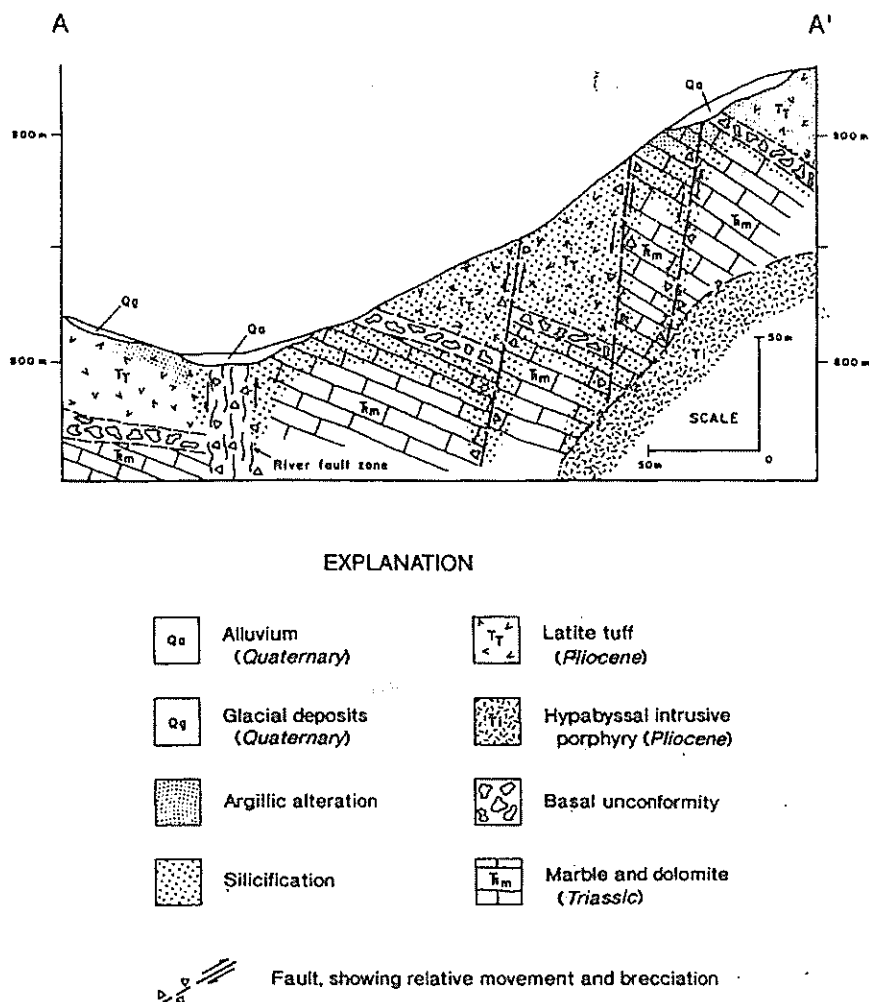


Fig.41. East-west cross-section through the southern part of Alshar deposit (Percival and Radtke, 1994)

Сл. 41. Попречен профил исток-запад низ јужниот дел од наоѓалиштето Алшар (Percival and Radtke, 1994)

Carbonate rocks such as dolomite and marble are also favourable environment for deposition of mineralization in the Alshar deposit.

In conclusion, complex Sb-As-Tl-Au mineralization is hosted by the Triassic carbonates (dolomites and marble), the Tertiary volcanics and volcano-sedimentary sequence (tuffaceous dolomite).

Structural control. The position of ore bodies is strongly controlled by high-angle faults, along which hydrothermal fluids moved upwards and subsequent mineralization took place. It is not certain whether one or more faults served as pathways for the movement of hydrothermal ore-bearing fluids into favourable lithologic environment where precipitation of ore took place.

Magmatic control. Although a spatial relationship between the subvolcanic intrusions and mineralization has been evident in the central part of the Alshar deposit, still the timing between the intrusive events and the Sb-As-Tl-Au mineralization has not been reliably established. It is only certain that some phases of mineralization, particularly pyrite, occur along the contact of the hydrothermally altered intrusive latite, and it postdates the intrusions. This is revealed by underground antimony workings. But it is very likely that mineralization is genetically related to multi phase subvolcanic-hypabissal intrusive activities.

Wall-rock alteration. Hydrothermal alteration of host rocks and the distribution facies of alteration are described in detail by Percival (1990).

The most significant alteration facies are silicification and argillization. The silicification mostly prevails in the central part of the deposit, while argillization along slight silicification occurs mainly in the northern part, i.e. the Crven Dol ore body.

Various forms of *silica* were deposited at different times during the lifetime of the hydrothermal system.

- Complete replacement of dolomite and tuffaceous dolomite by microcrystalline silica (Fig. 42). Decalcification is characterized by removal of calcite and dolomite by acidic solutions in a pyrite stable field. Apart from widespread replacement of carbonate rocks, crystalline silica filled the open space. This precipitation of silica took place during cooling of the hydrothermal fluids. Silicification is mostly of strong intensity often grading into jasperoids.

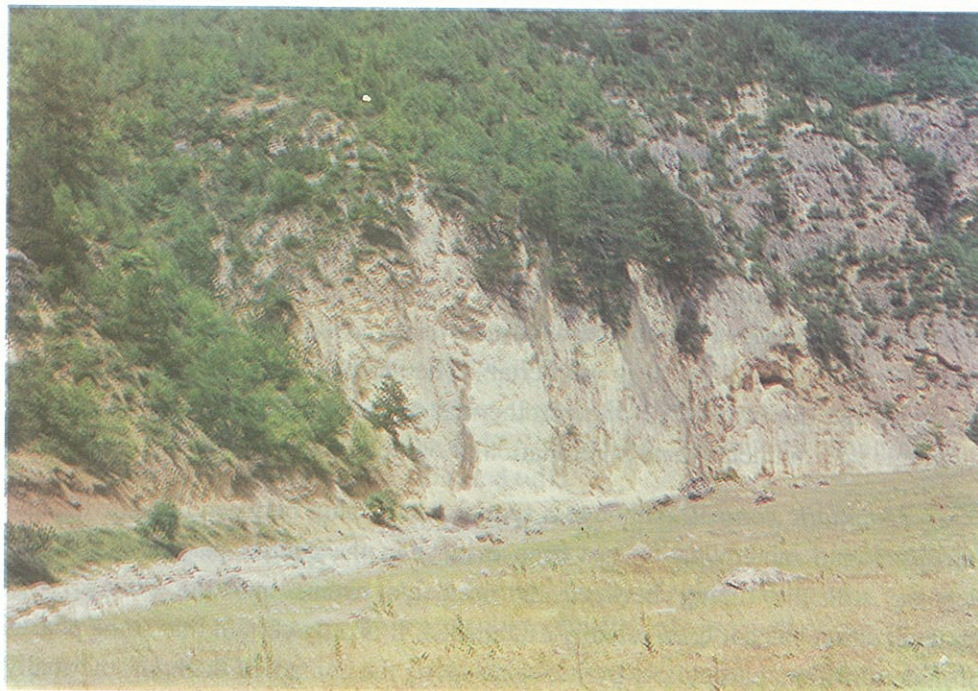


Fig.42. Hydrothermal replacement of dolomite and tuffaceous dolomite by microcrystalline silica along the Majdan river (Photo; Jankovic, 1976)

Сл. 42. Хидротермални замени во доломитите и туфозните доломити со микросталест кварц по должината на Мајданската река (фото; Јанковиќ, 1976)

Northwards from the central part of the deposit (the area of underground antimony mine workings) silicification decreases in intensity resulting in the decrease of antimony and gold abundances.

- Formation of quartz veins, veinlets and stockwork- veinlets (in previously silicified rocks, jasperoids and in silicified tuffs) where fractures were easily formed (the stage of ore mineralization).

Argillization is mainly developed above and lateral of tuffs and tuffaceous dolomite. The lateration intensity ranges from weak clay replacement to complete destruction of the parent rock textures in the pervasively altered host rock. The latered tuffs contain mixtures of kaolinite, illite, fine- grained quartz and jarosite, iron oxide and gypsum.

Small occurrences of **ankeritization** are found sporadically in dolomite (the Crven Dol ore body, Balic-Zunic et al.,1993).

Distribution of the hydrothermal alteration facies is characteristically zoned from a silicified core grading laterally into argillized rocks. Locally, silicification is intermixed with argillically altered rocks.



Fig.43. Gossan developed in the vicinity of the Central mineralized part of Alsar
(Photo; Jankovic, 1976)

Сл. 43. Развитие на железни шешири во областа на централната минерализирана зона на Алшар (фото; Јанковиќ, 1976)

Introduction of disseminated pyrite (markasite into volcanic rocks and tuffaceous dolomite e.g. Crven Dol - level 800 m) may be considered as a specific facies of hydrothermal alteration.

Supergene alteration. This type of alteration is widespread in the Alsar deposit, involving the following processes and products:

(i) Oxidation of iron, and to some extent antimony, arsenic sulphides, locally thallium sulphosalts resulted in the formation of gossans, composed of ochreous limonite-manganese oxides mixed with argillic clays. Some of the gossane zones are silicified. They are developed in the vicinity of mineralization (Fig.43).

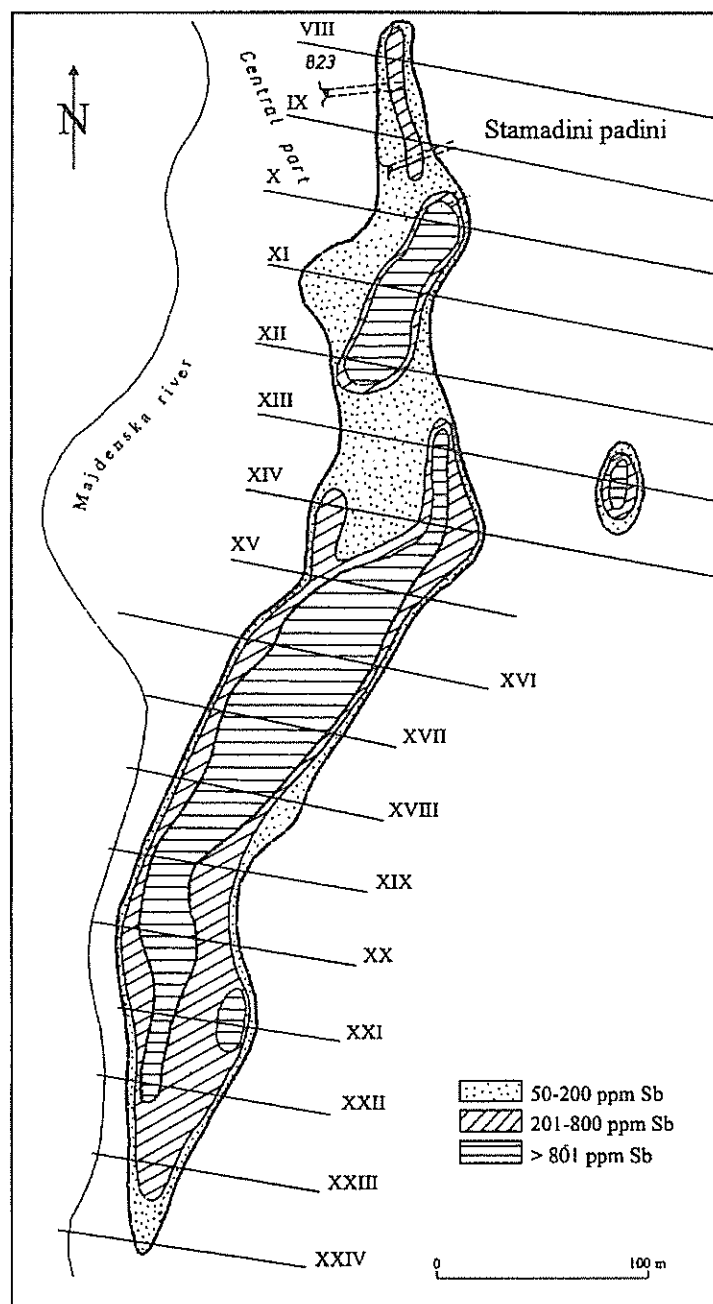


Fig. 44. Distribution pattern of geochemical Sb-anomalies, the Central and southern parts of Alsar deposit (Hadzi-Petrusev, 1987)

Сл.44. Распоред на геохимските аномалии на антимон во централниот и јужниот дел од наоѓалиштето Алшар (Хаџи-Петрушев, 1987)

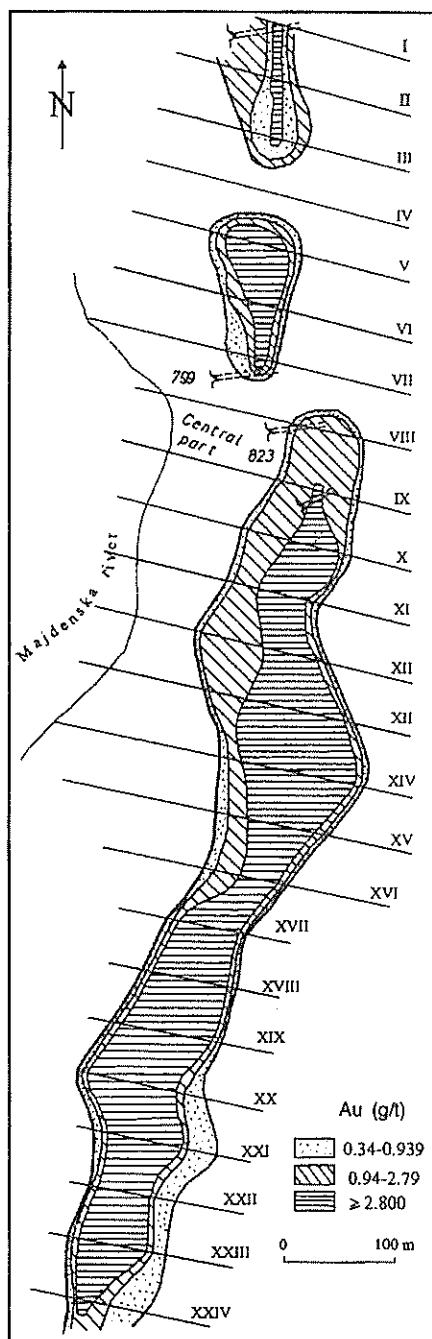


Fig. 45. Distribution pattern of geochemical Au-anomalies, the Central and southern parts of Alsar deposit (Hadzi-Petrusev, 1987)

Сл.45. Распоред на геохимиските аномалии на злато во централниот и јужниот дел од наоѓалиштето Алшар (Хаџи-Петрушев, 1987)

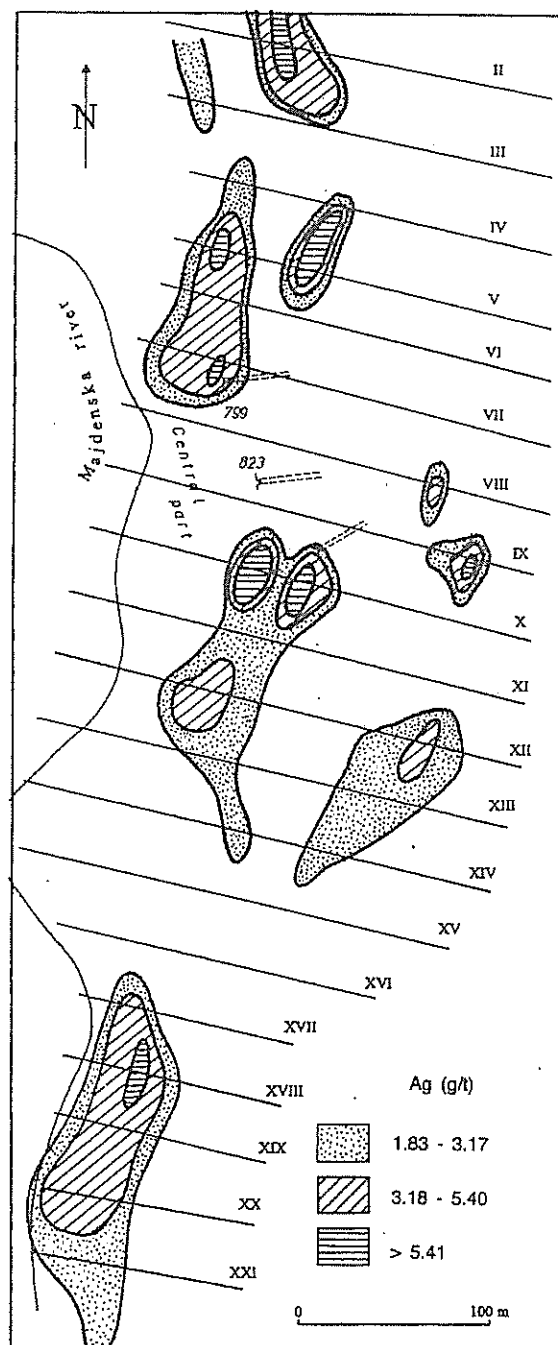


Fig. 46. Distribution pattern of geochemical Ag-anomalies, the Central and southern parts of Alsar deposit (Hadzi-Petrusev, 1987)

Сл.46. Распоред на геохимическите аномалии на сребро во централниот и јужниот дел од наоѓалиштето Алшар (Хаџи-Петрушев, 1987)

Limonite and jarosite derive from primary iron sulphides, while stibnite was transformed into cervantite, stibiconite etc., As-sulphides into scorodite, arsenolithe etc. intermixed with limonite, sporadically manganese oxides, argillic clays and microcrystalline quartz. Some of the recently identified thallium minerals such as dor-allcharite were formed in the process of supergene alteration of primary Tl-mineral (Balic-Zunic et al., 1993).

(ii) Argillic alteration is mostly a follow-up process of oxidation of primary sulphides, when sulphuric acid, as a by- product affected the host rocks. The products of these processes are represented by clays containing abundant limonite and manganese oxides, locally concentrations of residual sulphides.

(iii) Weak lateritic weathering of igneous and sedimentary rocks (predominantly developed in tuffs and tuffaceous dolomite) indicates the hot and humid climate after mineralization.

Geochemical anomalies. The favourable environments for precipitation of ore are often represented in Alsar by the anomalous concentrations of antimony, arsenic, gold and silver as well as thallium. During 1987 - 1988 a geochemical grid sampling was carried out by the Geological Institute from Skopje and NASSAU Ltd. exploration company (Hadzi Petrusev, 1987; Percival, 1990).

The grid consisted of 25 east-west sample lines spaced 50 m apart in a north-south direction. Samples were collected at 20 m intervals along the lines. A total of 288 samples were collected. The geological sampling focused mostly on the central and southern parts of the deposit where gold mineralization along with antimony was identified in the underground antimony mine workings. The results for antimony, silver and gold are compiled in Figs. 44,45 and 46.

From the geochemical anomaly maps it can be inferred that the area south of the main antimony mine displays highly anomalous concentrations of antimony and gold. The gold and antimony anomalies are enveloped by a large arsenic anomaly. Such a zone is over 1.2 km long.

Several areas north of the antimony mine underground workings, up to Crven Dol, contain geological and geochemical indications of subsurface mineralization.

Mineralization

The Alsar deposit consists of several ore bodies and numerous occurrences, each characterized by specific associations of metals and mineral assemblages.

The Sb-As-Ti-Au mineralization occurs within a zone almost 3 km long and 200 - 300 wide. (Fig. 47).

Morphostructural types of mineralization. Several distinct types of mineralization occur in the Alsar deposit including

(i) Mineralized brecciated zones developed along the contact between the subvolcanic intrusions, with dolomite and/or tuffaceous dolomite or along shear zones in the carbonate rocks and/or silicified tuffs.

(ii) Massive lenses of realgar ore occurring in the carbonate rocks and grading into stockwork-type mineralization. Massive sulphide mineralization, mainly pyrite/marcasite occupies sporadically steeply-dipping fault/shear zones. Massive sulphide-bearing jasperoids occur sporadically only as small pods.

(iii) A Mineralized systems of veinlets and fractures occur in the tuffaceous dolomite and the Triassic dolomite.

(iv) Disseminated mineralization, mostly stibnite, pyrite/marcasite, gold occurs (a) as stratabound bodies along the contact between the basal portion of volcano-sedimentary tuffaceous dolomite and/or tuffs, and underlying Triassic carbonate rocks, (b) in silicified volcanics (with variable amounts of argillization), and (c) as abundant finely disseminated pyrite-marcasite and stibnite in the jasperoids, locally accompanied by arsenic sulphides and Tl-minerals.

Ore bodies occur most frequently as steep-dipping lenses, irregular in shape, sporadically as ore-shoots. The size and shape of these ore bodies depend on cut-off grades.

(v) system of thin, up to 10 cm wide, subparallel veins of orpiment are identified in the Crven Dol ore body at 800 m level.

Association of metals. The major elemental components of the Alsar deposit are Sb, As, Tl, Fe, S and Au, accompanied by minor Hg and Ba and traces of Pb, Zn, Cu, U and Th.

Enrichment in gold in the Alshar deposit is closely associated with enrichment in silica, while enrichment in Tl is related to increased concentrations of volatiles, such as As, Sb, Hg, S.

The distribution of ore metals and their concentration rates display a lateral zoning (Fig. 47). These zones are not sharply defined and typically a gradual transition exists between zones.

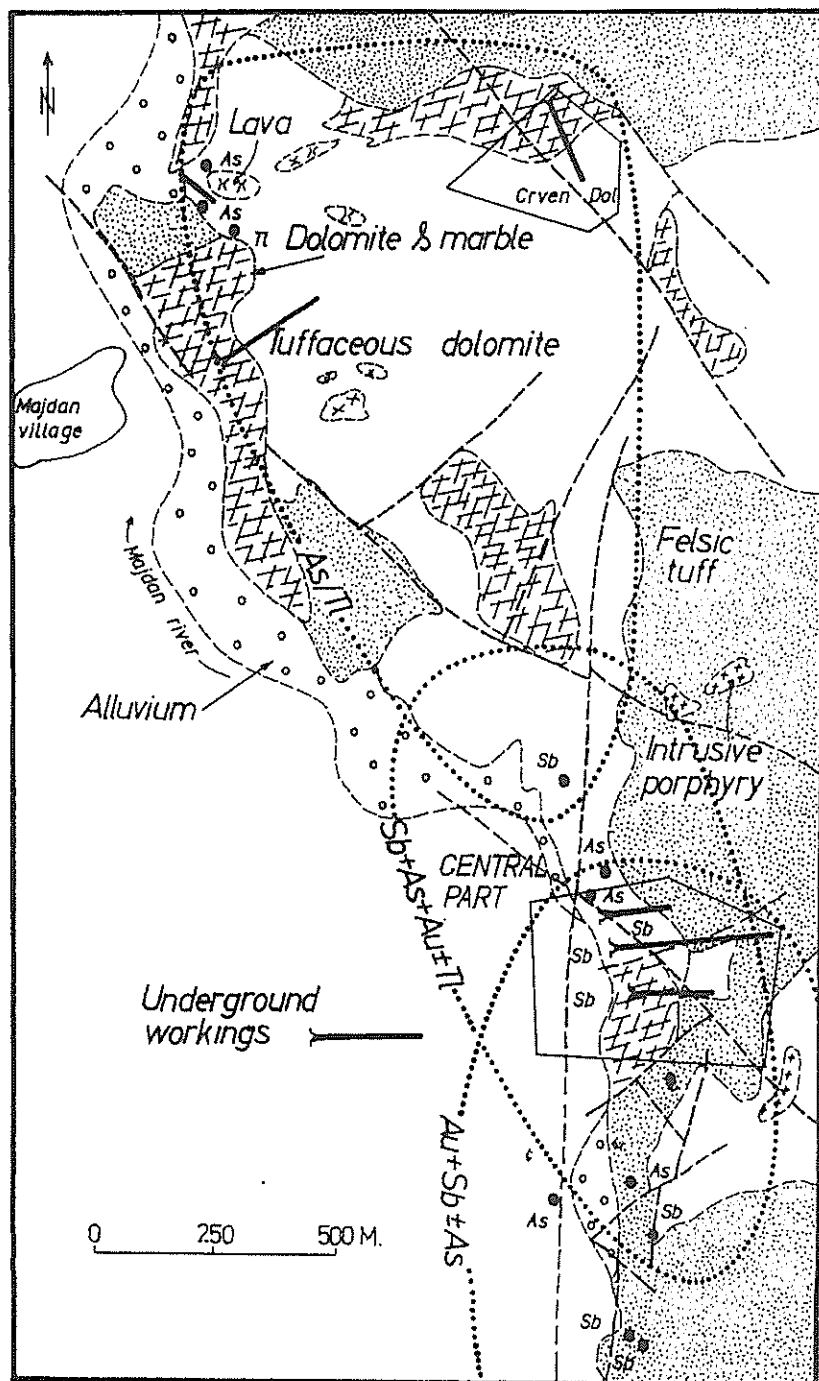


Fig.47. The ore-bearing zones in the Alsar deposit

Сл. 47. Рудоносната зона на наоѓалиштето Алшар

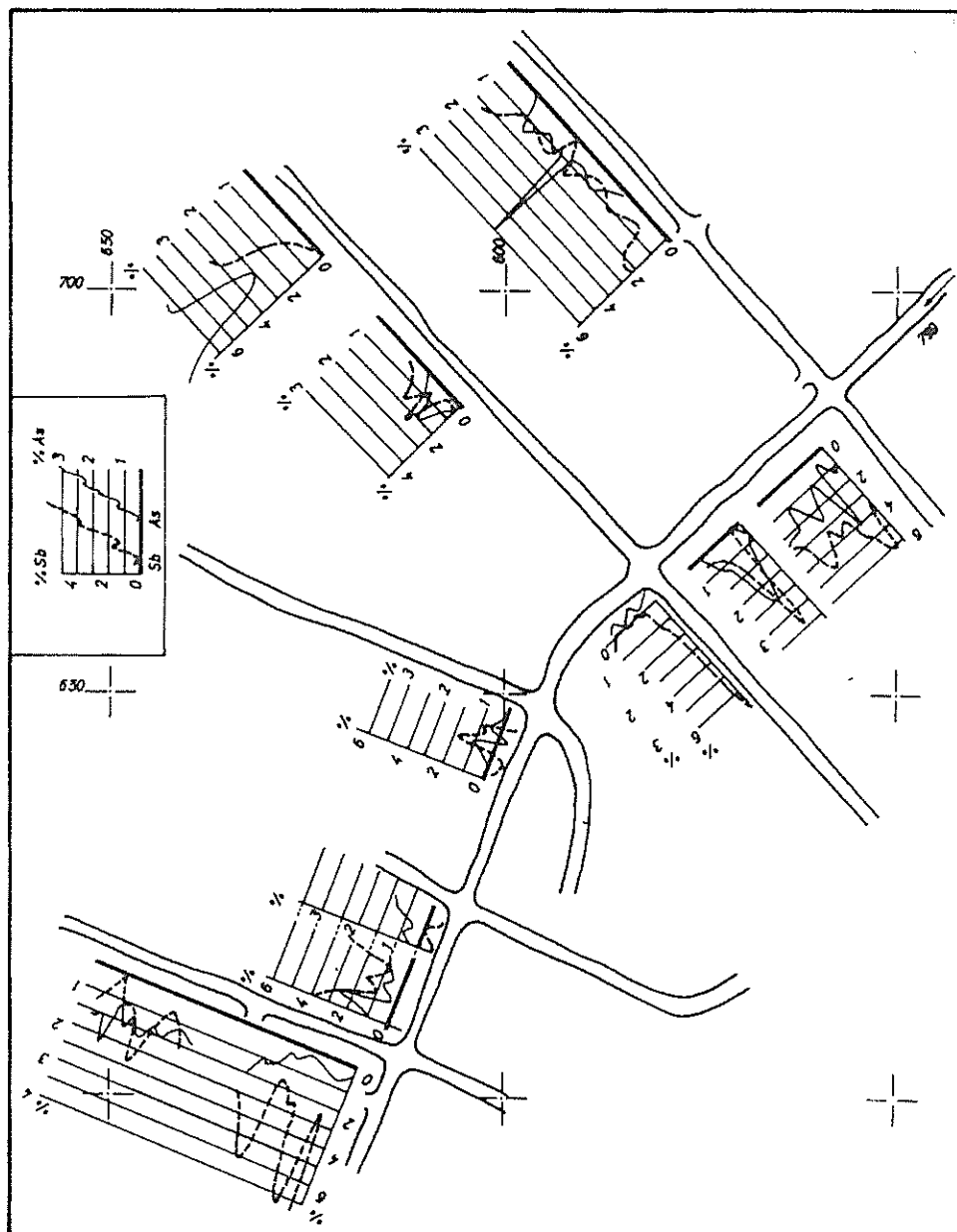


Fig.48. Variations of Sb and As contents in underground mine workings, the Central part of Alsar deposit

Сл. 48. Варијации во содржината на антимонот и арсенот во подземните рударски работи во централниот дел од наоѓалиштето Алшар

♦ In the northern part of the deposit As and Tl prevail, accompanied by minor Sb, locally traces of Hg and Au. The average grade of mineralization in the Crven Dol ore body is 6% As, 0.3% Tl, 0.08% Sb and 0.2 ppm Au (Jankovic and Jelenkovic, 1994).

♦ The central part of the deposit is dominated by Sb and Au, but it also contains significant amount of As, Tl, minor Ba, Hg, and traces of Pb. The ore bodies contain 2 - 3% Sb, 2% As, up to 0.4% Tl, up to 3.5 ppm Au and 435 ppm Ba. Fig. 48 shows variation of thallium, antimony and arsenic contents within some ore bodies explored by underground workings in the central part of the deposit.

♦ The southern part of the deposit is characterized by dominance of gold mineralization accompanied by variable amounts of antimony and arsenic.

Mineral associations.- The mineral composition of the Alsar ore bodies as a whole, is still poorly known, except for Crven Dol. The latter ore body has been subject to systematic investigations of the LOREX Project, with application of the most modern laboratory techniques. The results of these investigations are given in several excellent papers (Frantz, 1994; Frantz et al., 1994, El Goresy and Pavicevic, 1998, Palme et al., 1998; Balic-Zunic et al., 1993 a.a.).

While many geochemical-mineralogical associations and metallogenic features of the Crven Dol ore body have been outlined in detail, the mineral paragenesis of the central and southern part of the Alshar deposit are slightly studied (Ivanov, 1965). This is the main reason that the present knowledge of the mineralogy, geochemistry and metallogeny of the central and southern part of the deposit is considered to be preliminary only.

Fig. 49 displays the geological, alteration and mineralization relationships among the northern, central and southern parts of the Alsar deposit.

The Alsar ore bodies are composed of primary and secondary minerals.

Investigations carried out so far as well as partial exploitation of the deposit focused on two parts - in the central part there are underground antimony workings in which antimony ore of increased arsenic and gold contents was excavated, and in the northern part (Crven Dol) arsenic ore with thallium was mined out. The south part of the deposit in which gold and antimony prevail should be investigated in detail.

This review of the mineralization in the Alshar deposit is focused on the main ore bodies of the central and northern parts of the deposit. It should be emphasized that they differ not only regarding the mineral associations, and amount of metal concentrations, but also with respect to host rocks, facies of alteration, controlling factors of mineralization, and particularly the level of laboratory studies of ore bodies.

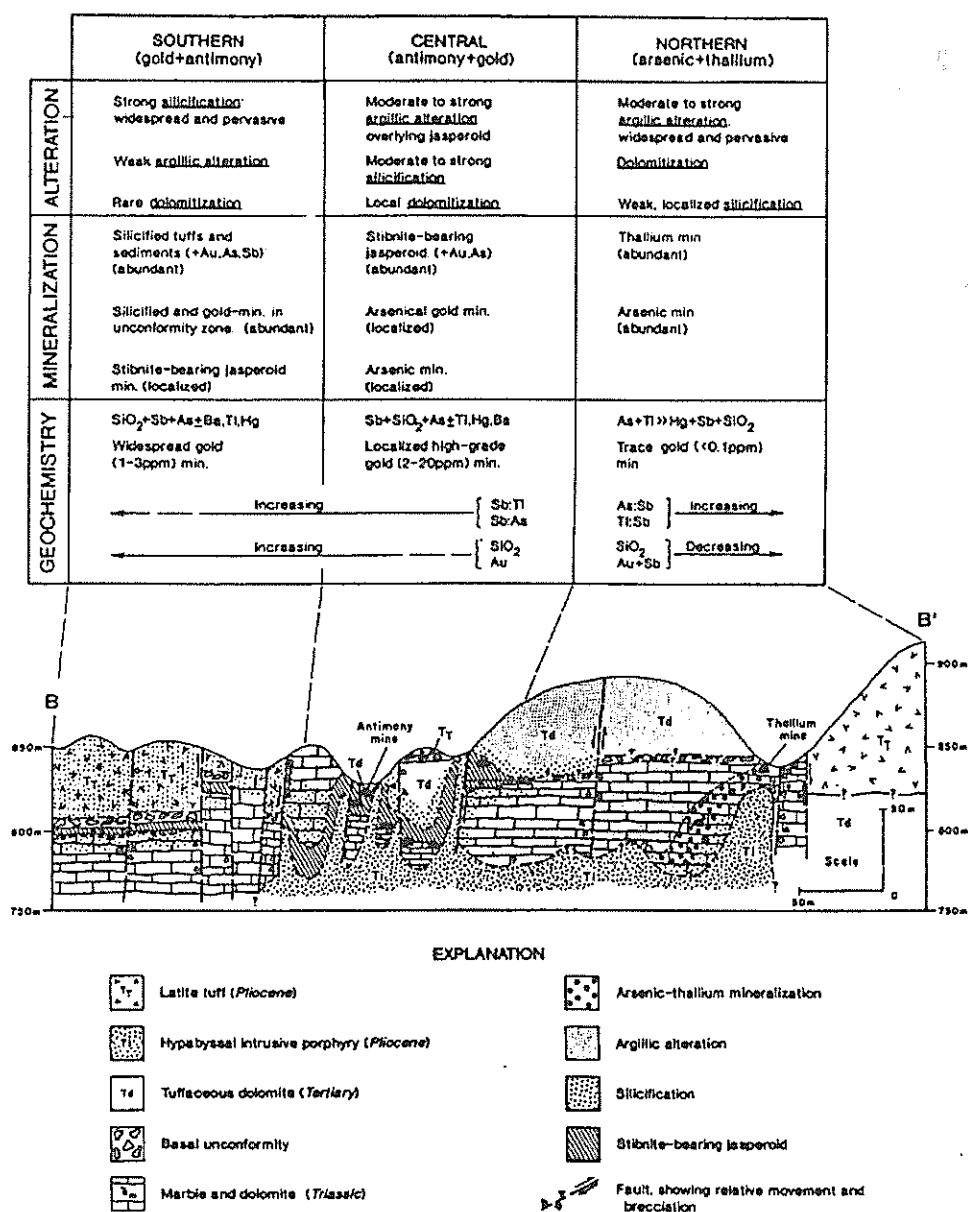


Fig. 49. North-south longitudinal section through the Alsar district showing geologic, alteration and mineralization relationships among the northern, central and southern portions of the district (Percival and Radtke, 1994)

Сл. 49. Подолжниот профил север-југ низ областа Алшар ги покажува геолошките, алтерациските и минерализациските односи во северниот, централниот и јужниот дел во областа (Percival and Radtke, 1994)

The Crven Dol ore bodies were investigated in detail within the LOREX Project, while the mineralogy and geochemistry of ore bodies of the central part of the deposit are known at the level of preliminary exploration project for antimony and gold. Thus, further more detailed metallogenic studies of the mineralization of the central part are required.

1.1. Antimony-arsenic-gold mineralization of the central part of the deposit

Several ore bodies of variable size have been revealed by three main adits at the levels of 775 m., 799 m and 823 m (Fig. 50) and several sublevels and inclined shafts. Some diamond drillings were performed sporadically. The ore mineralization spreads out between level 852 m and beyond the level 775 m. The length of mineralization exceeds 180 m; the width of mineralized zone ranges from 20 to 50 m (Fig. 51).

Table 29: Chemical composition of various types of ore from the Alsar deposit (in % , ICP-method)

	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-10
Pb	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cu	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Zn	0.008	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.02	0.015	0.015	0.028
Ni	0.006	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Sb			5.11							
Mo	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
As	2.29	0.076	0.006	30.52	31.75	27.81	24.68	23.28	23.66	11.1
Cd	0.006	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Co	0.006	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Fe	33.35	1.76	0.26	0.36	0.08	0.15	17.21	14.16	16.15	20.61
Mn	0.06	0.003	0.01	0.01	0.01	0.001	0.39	0.32	0.14	0.28
S	48.54	2.3	1.05	18.83	50	50	29.48	27.67	28.09	28.14
Se	0.005	0.05	0.05	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Tl	0.21	0.017	0.017	0.52	0.21	0.067	2.71	3.49	2.53	3.7

A-11 Massive pyrite-marcasite aggregate

A-12 Marcasite impregnations in silicified rock

A-13 Stibnite ore

A-14 Orpiment and realgar crystals

A-15 Orpiment and realgar with lorandite

A-16 Massive realgar aggregates

A-17- A-19, A-10 Realgar with Fe thallium minerals with pyrite, arsenopyrite and marcasite

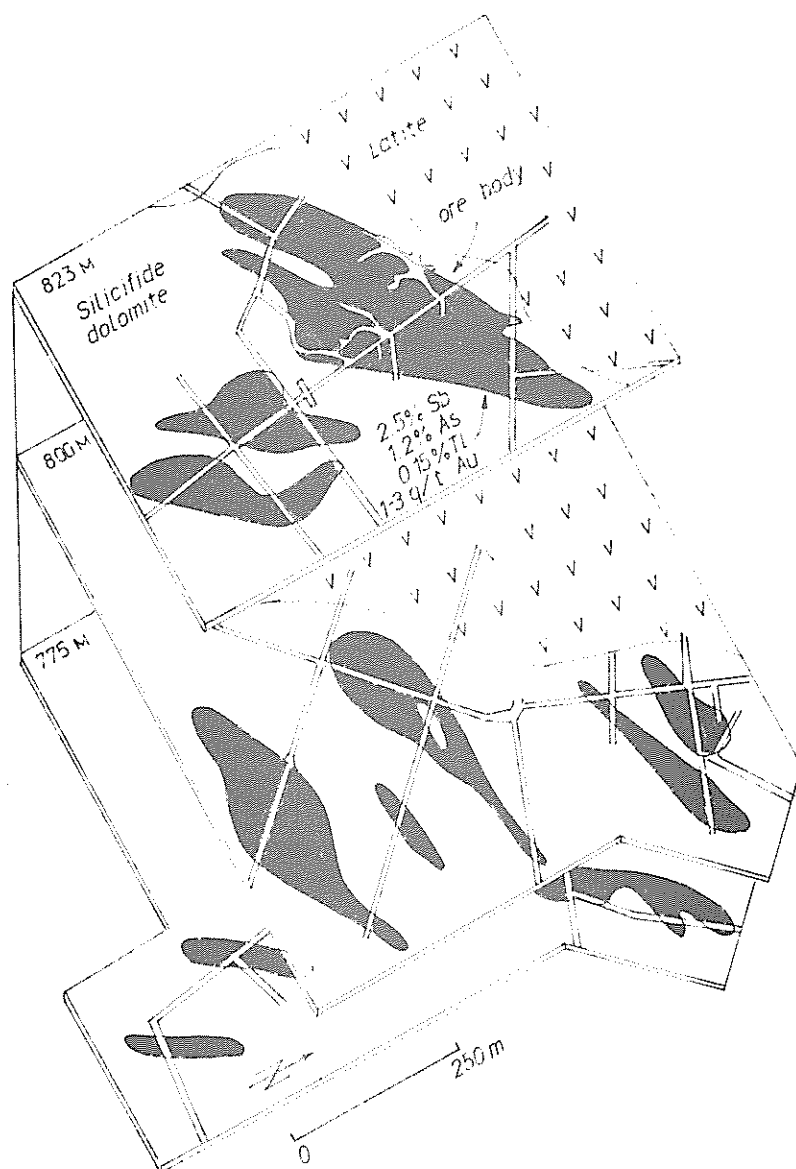


Fig.50. The principal orebodies at selected horizons of the Central part of Alsar deposit (Jankovic, 1993)

Сл.50. Основни рудни тела во избрани хоризонти во централниот дел од наоѓалиштето Алшар (Јанковиќ, 1993)

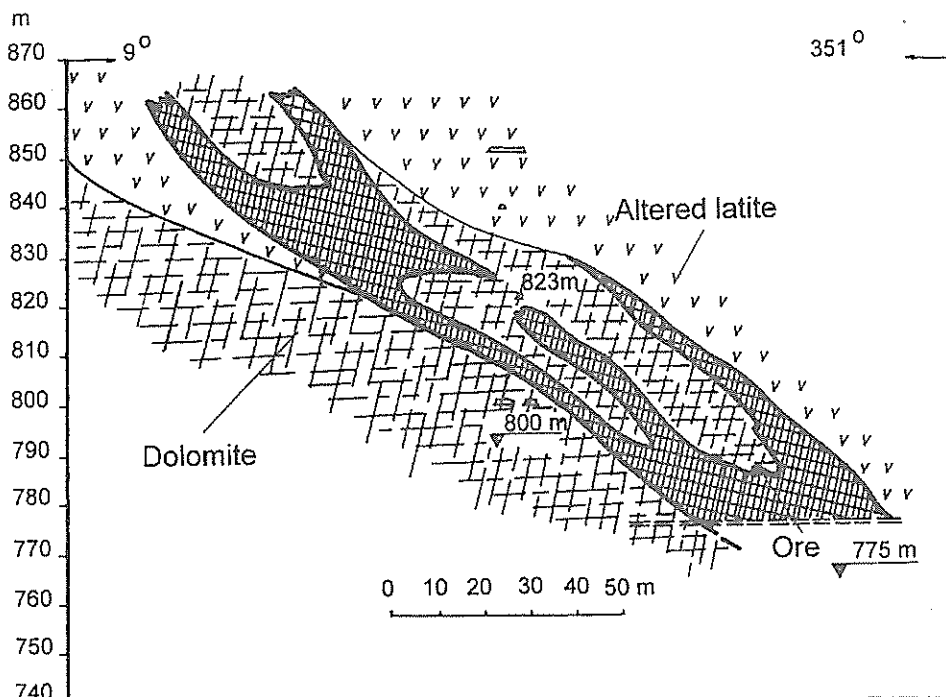


Fig.51. Geologic Cross-section through the Central part of Alsar deposit (Ivanov, 1965)

Сл.51. Геолошки профил низ централниот дел од наоѓалиштето Алшар (Иванов, 1965)

The ore reserves of proved, probable and possible categories are established at about 500.000 tons of 2.5 % Sb, 1.4 % As, 0.1 % Tl and 2 g/t Au (1974). Table 29 shows the chemical composition of various types of ore.

The mineral potential of antimony in the Central part is estimated at 800.000 tons of ore/mined out ore and available reserves.

Fig. 52 shows the shape and size and the mean contents of antimony, arsenic and thallium within the level 823 m. The ore bodies are outlined on the results of systematical sampling, and 0.5 % Sb cut-off grade.

The antimony contents range from traces up to 10 %. The arsenic contents are mostly lower, but locally some massive sulphide realgar bodies contain up to 8 - 10 % As. The thallium content is very variable - from traces up to 0.5 %. At the level 839 m, the thallium contents vary from 100 ppm up to 2.000 ppm, accompanied by 0.93 % As and 1.10 % Sb (the interval of 35 m).

The host rocks are mostly silicified dolomite grading into jasperoids.

Mineral composition of ore

The ore consists of numerous minerals such as stibnite, realgar, pyrite, marcasite as the most abundant minerals, accompanied by minor arsenopyrite, orpiment, native gold, sporadically petzite, native gold, magnetite, bravoite and

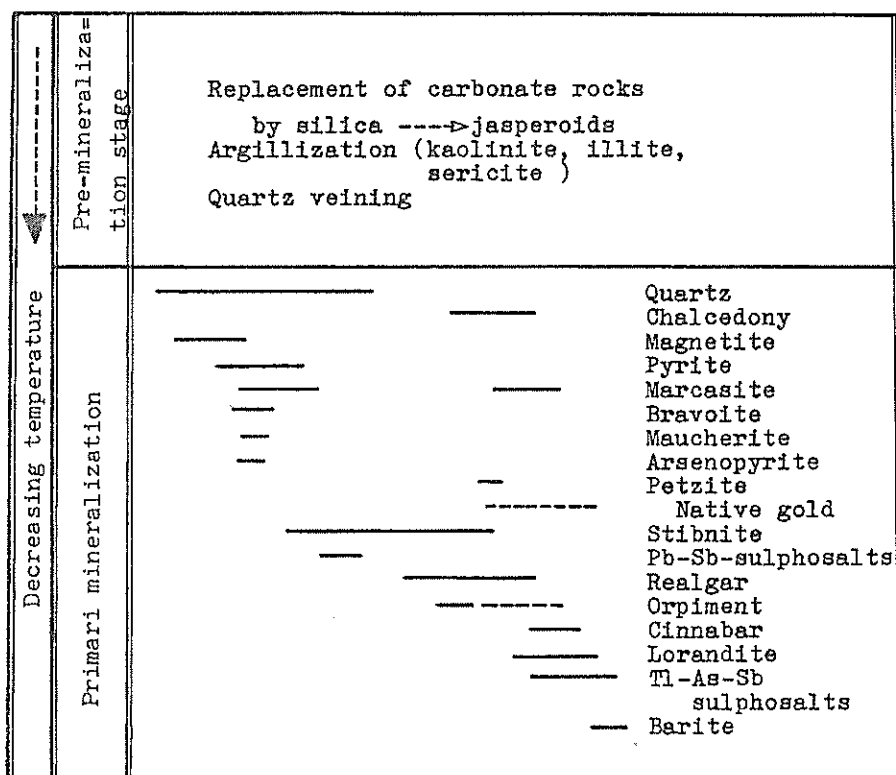


Fig.53. Paragenetic sequence of primary minerals in the Central part of Alsar deposit

Сл. 53. Парагенетска серија на примарните минерали во централниот дел од наоѓалиштето Алшар

numerous thallium minerals such as lorandite, vrbaite, raguinite, picopaulite, pierrotite, parapierrotine etc. (the list of Tl-minerals is still incomplete in the ore bodies), then Sb-Pb sulphosalts (boulangerite, falcmanite a.a.), cinnabar, barite etc.

Fig. 53 shows a preliminary sequence of deposition of minerals of the ore bodies in the central zone. It should be pointed out that the list of identified minerals in this antimony jasperoid ore is still incomplete.

Stibnite is the most significant antimony mineral. It occurs disseminated in the fine-grained micro-crystalline matrix of quartz. Sporadically thin veinlets of stibite are developed along fissures and thin fractures in the highly silicified rocks (jasperoids). In some drusies stibnite forms crystal aggregates (Fig. 54). Stibnite, locally, occurs in irregularly shaped fine to crystalline masses in jasperoid.

The contents of antimony in the stibnite ore range from 0.5 % to over 10 - 15 % Sb, but average 2 - 3 %.

The composition of stibnite based on microprobe analyses is displayed in Table 30.

Table 30: The composition of stibnitte from central zone of Alsar, %
(a microprobe analyses) (Boev, 1993)

	K	Z	A	F	ZAF	ATOM	WT	NORM
						%	%	%
Cu-K	0.001	0.979	1.109	1.000	1.086	0.18	0.17	0.18
Fe-K	0.000	0.953	1.237	0.999	1.179	0.00	0.00	0.00
Zn-K	0.000	0.962	1.085	1.000	1.044	0.00	0.00	0.00
As-L	0.000	1.016	2.801	0.995	2.835	0.00	0.00	0.00
Sb-L	0.597	1.082	1.088	0.999	1.178	38.58	70.40	70.48
Au-L	0.000	1.185	1.002	1.000	1.188	0.00	0.00	0.00
Ag-L	0.000	1.034	1.246	0.965	1.245	0.00	0.00	0.00
S-K	0.220	0.876	1.536	0.984	1.326	61.24	29.31	29.34

JOEL double focusing high resolution mass spectrometer.

The trace elements (in ppm) identified in stibnite are as follows (Table 31) (Boev et al. 1993),

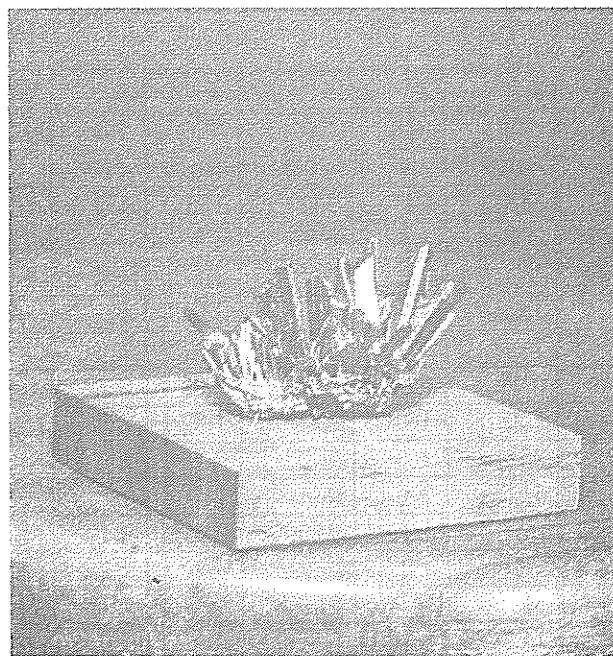
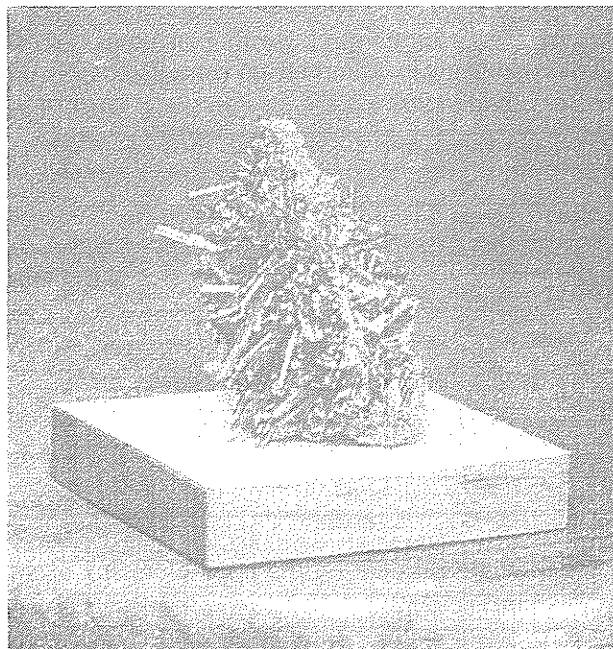


Fig.54. Crystal aggregates of Stibnite, the Central part of Alsar deposit
(Photo; Boev)

Сл. 54. Кристален агрегат на антимонит од централниот дел
на наоѓалиштето Алшар (фото: Боев)

Table 31: Trace elements in stibnite from central zone of Alsar
(Boev et al., 1993)

Be	0.4	Ca %	> 0.1	Zr	3
Cl	20	Ni	200	Si %	> 0.1
Fe %	> 0.1	Rb	20	Cr	10
Se %	> 0.1	Pb	10	Ga	4
Sn %	> 0.1	Na	60	Nb	0.5
B	40	Ti	100	P	400
K %	0.1	Cu	10	Mn	50
Co	10	Y	1	As %	> 0.1
Sr	6	Mg %	> 0.1	Mo	10
Tl	100	V	10		
F	700	Zn	30		

A more detailed chemical data on the trace elements of stibnites from the central zone are shown in Table 32.

Table 32: Chemical composition of Stibnite from central and south zones of Alsar deposit, ppm (Percival and Radtke, 1994)

	1	2	3	4	5	6
An (ppb)	479	345	184	81	549	1240
Ag	< 0.2	3.9	< 0.2	< 0.2	< 0.2	1.0
As	313	84	331	135	153	170
Bi	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Co	1	7	7	< 1	< 1	4
Cr	15	74	24	33	17	40
Cu	7	152	88	2	2	5
Fe %	0.23	0.67	0.34	0.08	0.35	0.18
Hg	2.22	16.8	3.48	1.82	2.54	2.91
Mn	25	165	1	2	3	145
Mo	3	2	9	2	10	4
Ni	< 1	< 1	94	< 1	< 1	< 1
Pb	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Sb	M	M	M	M	M	M
Te	14.5	> 100	5.8	< 0.2	< 0.2	55.6
Tl	100	70	> 100	6	45	> 100
W	22	21	< 20	24	23	< 20
Zn	12	29	34	2	6	23

Realgar usually deposited after stibnite. It occurs as crystals and crystalline aggregates filling thin fractures (Fig. 55) but sporadically it forms massive ore bodies of irregular shape. Host rocks are pervasively altered to fine-grained clay minerals and sericite mixed with limonite, jarosite, manganese oxides, gypsum and minor hydrothermal quartz (Percival and Radtke, 1994)).

The realgar is the main arsenic-carrier in the ore. Its content of ore is very variable - from traces to 5 - 8% As, but usually from 1.5 to 2.5%. The composition of realgar is shown in Table 33.

Table 33: The composition of realgar from central zone of Alshar, %
(a microprobe analyses) (Boev, 1993)

	K	Z	A	F	ZAF	ATOM	WT	NORM
						%	%	%
Cu-K	0.002	1.0.19	1.018	0.855	0.889	0.22	0.26	0.26
Fe-K	0.000	0.990	1.058	0.953	1.000	0.00	0.00	0.00
Zn-K	0.000	1.003	1.012	0.803	0.816	0.00	0.00	0.00
As-L	0.665	1.048	1.028	0.997	1.074	51.65	71.48	71.37
Sb-L	0.000	1.121	1.225	0.997	1.370	0.00	0.00	0.00
Au-L	0.000	1.239	0.957	1.000	1.186	0.00	0.00	0.00
Ag-L	0.000	1.070	1.488	0.998	1.591	0.00	0.00	0.00
S-K	0.144	0.905	2.178	0.999	1.972	48.13	28.42	28.37

The trace elements of realgar from the central underground mine workings are (Percival and Radtke, 1994) in ppm (Table 34):

Table 34: Trace elements of realgar from the central underground mine
(Percival and Radtke, 1994., in ppm)

	l
An (ppb)	1 - 61
Ag	< 0.2
As	M
Bi	< 5
Co	< 1
Cr	1 - 19
Cu	3
Fe %	0.4 - 1.55
Hg	0.86 - 4.6
Mn	9 - 28
Mo	1
Ni	< 1
Pb	5
Sb	> 2000
Te	0.2 - 36
Tl	15 - 38
W	< 20
Zn	4 - 17

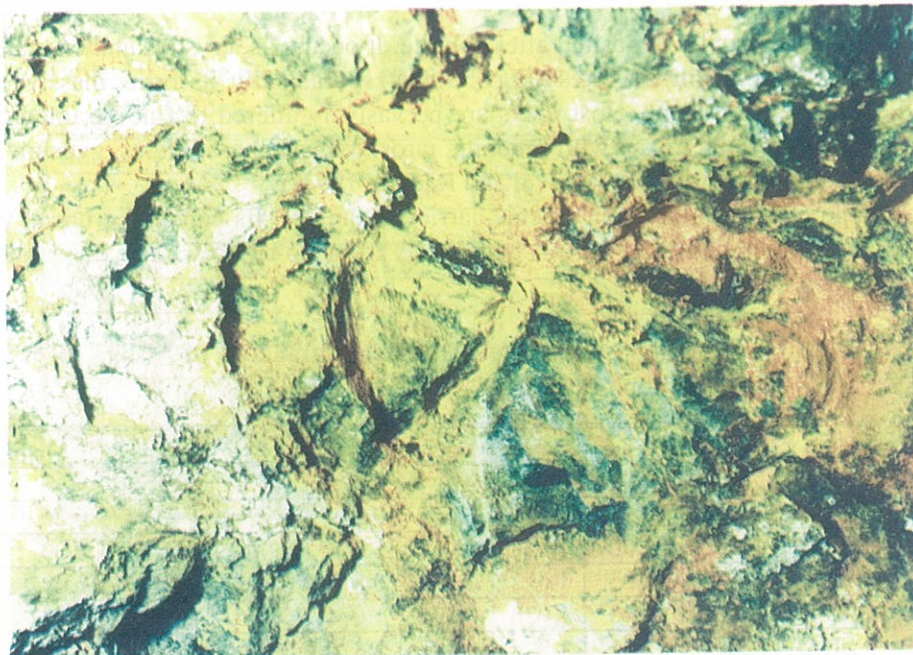


Fig.55. Realgar (red) as filling in fracture (Photo : Boev)

Сл.55. Реалгар (црвено) како пополнувања во пукнатините (фото: Боев)

Analyses by Bondar-Clegg, Sparks, Nevada. Gold analyses by fire assay method (reported in ppn); Hg, Te and Tl by atomic absorption. All other analyses by ICP method.

Table 35: Trace elements of orpiment from the central underground mine (Percival and Radtke, 1994., in ppm)

	1
An (ppb)	125
Ag	< 0.2
As	M
Bi	< 5
Co	< 1
Cr	1
Cu	1
Fe %	0.23
Hg	3.76
Mn	31
Mo	< 1
Ni	3
Pb	< 2
Sb	6.25
Te	12.4
Tl	75
W	< 20
Zn	2

Orpiment is usually intergrown with realgar, but its amount considerably lags behind with regard to realgar. It is often intermixed with argillic alteration, but sporadically forms large crystal aggregates.

Orpiment contains trace elements such as (Percival and Radtke, 1994) (in ppm, except for gold in ppb) (Table 35).

Pyrite, marcasite, melnikovite pyrite are the most abundant sulphides, forming locally massive ore bodies, mostly of small size. The colloform structures are widespread (Fig. 56).

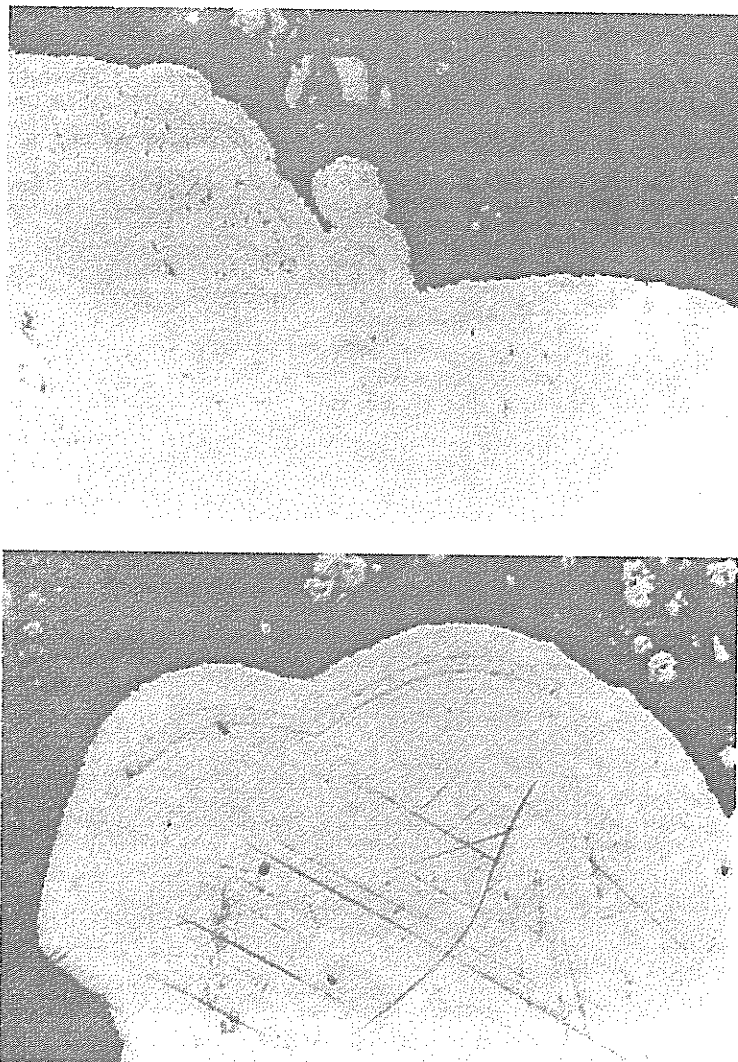


Fig.56. Colomorph structure of marcasite (Photo: Serafimovski)

Сл. 56. Коломорфни структури на маркаситите (фото: Серафимовски)

Pyrite occurs as fine subhedral disseminated grains, often as large crystals, aggregates of coarse-grained crystals. Sporadically, pyrite and pyrite-quartz veinlets cut across the groundmass of microcrystalline quartz. The groundmass contains finely crystalline arsenopyrite, stibnite and marcasite as well.

Marcasite is found mostly as framboidal masses and banded veins. It is a very abundant mineral of many jasperoid ores.

Pb-Sb sulphosalts - occur in association with stibnite and are represented by falkmannite and fizelyte. They formed after stibnite, but prior to commencement of deposition of realgar and orpiment. They occur as elongated crystal aggregates along with quartz.



Fig.57. Crystal aggregates of lorandite (Photo: Boev)

Сл. 57. Кристален агрегат на лорандит (фото : Боев)

Table 35a: Chemical composition of falkmannite and fizelyite

	Falkmanite	Fizelyte
Pb	50.96	38.24
Ag	0.72	7.58
Cu	0.32	
Sb	22.84	33.98
S	18.32	20.26

Thallium minerals. Although thallium geochemistry and mineralogy of the central ore bodies of the Alsar deposit have insufficiently been studied, it is proved that these ore bodies contain high thallium concentrations. Nevertheless, several thallium minerals have been so far identified.



Fig.58. Intergrowth between ragunite (grey) and pyrite (black) as pseudomorphosis of an unknow mineral; the later is replaced by realgar, x 100 (Laurent et al, 1969)

Сл.58. Прораснувања помеѓу рагенит (светло) и пирит (црно) како псеудоморфоза по непознат минерал покасно заменет со реалгар, x 100, (Laurent et al, 1969)

Lorandite. This is the most common thallium mineral in the Alsar deposit (Krenner, 1894). It occurs in close association with realgar, less frequently with orpiment. It forms sporadically large aggregates and /or individual crystals

(Fig.57). Precipitation of lorandite usually takes place after crystallization of realgar and orpiment.

Vrbaite occurs, mostly as small crystals with realgar and orpiment (Jezek, 1912). The aggregates of realgar, orpiment and vrbaite crystals of variable sizes are found in hydrothermally altered dolomite and tuffaceous dolomite. Its deposition follows precipitation of As-sulphides.

Raguinite (Laurent et al.,1969) occurs in association with pyrite and as pseudomorphose of picopaulite (Fig. 58). Its position in paragenetic sequence of mineralization is not quite clear. Raguinite is sporadically replaced by lorandite.

Picopaulite (Johan et al.,1970) is known in association with raguinite and realgar. It occurs in realgar with envelope of raguinite.



Fig. 59. Rebulite - crystals in dolomite (Photo; Boev)

Сл. 59. Ребулит - кристал во доломит (фото: Боев)

Both raguinite and picopaulite are, as the Tl minerals of the Tl-Fe-S system closely associated with pyrite. It seems that raguinite and pyrite originated from a parent mineral, most likely picopaulite by adoption of sulphur. Wang (1993)

indicates the possibility of incongruent breakdown of picopaulite to TlFeS and FeS at 384°C . Pyrite derived from picopaulite transformation is rich in thallium. Raguinite occurs more frequently where lorandite is abundant, and it is rare where realgar is dominant.

It is expected to identify some other minerals from the Tl-Fe-S system (Jankovic, 1993). Further investigations are needed to clarify conditions of precipitation and position of Tl-Fe sulphides in paragenetic sequence of mineralization in the central part of Alsar deposit. At present, the critical factor governing the distribution of thallium in this system appears to be sorption of Tl in Fe-sulphide gels, with isomorphism playing a secondary role. Some pyrite/marcasite contain 300-900 ppm of Tl .

Parapierrotite (Johan et al., 1975) is the only mineral so far identified in Alsar from the Tl-Sb-S system. It is associated with realgar, but its crystals up to a few mm in diameter are sporadically found as well.

Simonite (Ingel et al., 1982) is the only mineral identified until now from the Tl-Hg-As-S system. It is very rare in the deposit and its position in the paragenetic sequence of mineralization is not clear.

Rebulite- is a new thallium mineral discovered during this decade. It occurs as dark-grey crystals with metal luster and brownish-red streak (Fig. 59). It occurs in association with realgar, simonite and other thallium sulphosalts.

Gold Mineralization

Gold mineralization occurs in the central and southern parts of the Alsar deposit (Fig. 47). The epithermal ore is of disseminated replacement type. The principal characteristics of gold mineralization in the Alsar deposit are reviewed by Percival et al., (1990, 1992), and Percival and Radtke (1990, 1994).

Gold mineralization occurs in Mesozoic dolomite, in jasperoids along faults and within an unconformity between the pre- Tertiary age rocks, and micro-quartz veinlets, disseminations and silica replacement bodies in Tertiary tuffaceous dolomite and overlying Tertiary tuffs. Gold is very fine-grained (micron to submicron particles), and shows a strong association with introduced silica and antimony.

Fig. 45 shows the distribution pattern of gold at the surface of the terrain (based on the geochemical exploration). Gold concentrations are identified also in the underground mining workings in the central part of the deposit. Fig. 60 displays the gold contents in various underground mining workings of the central part of the Alsar deposit.

Although gold mineralization in the Alsar deposit is similar to Carlin-type, it differs from the typical Carlin-type deposits in the Western United States by relatively young Pliocene age, presence of mineralization in volcanics and sedimentary rocks, as well as very large amount of thallium in mineralized rocks.

Three principle types of gold ore have been identified so far (Percival et al., 1990, 1992) and Percival and Radtke (1994). Table 36 shows chemical data of the Alsar gold ores.

Jasperoidal ore occurs in Tertiary tuffaceous dolomite and volcanic tuff, in Mesozoic carbonate rocks, and in and along the unconformity.

This type of gold ore formed by the near complete replacement of the original rocks by introduced hydrothermal silica. The mineral assemblage consists of native gold and, in decreasing abundances, marcasite, pyrite, stibnite, realgar, orpiment and As-Sb-Tl-Hg sulphosalts.

Table 36: Chemical data of the Alsar gold ores
(Percival and Radtke, 1994)

	1	2	3	4	5	6
Au (g/t)	3.81	3.75	4.20	2.91	2.30	2.46
Ag (g/t)	3.92	0.30	4.48	1.68	0.56	1.40
As (ppm)	7900	6500	7800	10400	750	6400
Sb (ppm)	2500	580	69000	2300	220	450
Tl (ppm)	30	430	950	1400	41	450
Hg (ppm)	13	12	7.3	4.3	12	15
Cu (ppm)	5	5	na	5	5	5
Pb (ppm)	5	10	na	10	5	10
Zn (ppm)	25	30	na	5	5	25
Ba (ppm)	110	na	na	na	na	na

Analyses by Hunter Mining Laboratory, Sparks, Nevada.

Gold and silver determined by fire assay methods.

Other values determined by atomic absorption method

na - not analyzed

1. Siliceous ore in dolomite; 2. Jasperoidal ore; 3. Stibnite jasperoidal at unconf.,
4. Arsenical ore in tuffaceous dolomite; 5. Silicified tuff; 6. Clay-altered tuff

The gold content varies from 0.5 to 3 g/t.

Siliceous ore deposited in both tuffs and dolomite replaced by hydrothermal silica. The gold ores, particularly those in tuff, are characterized by brecciation and quartz micro-stockworks. The content of sulphide minerals such as pyrite, stibnite, marcasite and realgar, is lower than that in the mineralized jasperoids.

The gold content ranges usually from 0.5 to less than 2 g/t.

The hydrothermal system in the central and southern part of deposit involves Sb, As, Tl, Au, Hg, Ba, traces of Ag, Pb, Zn, Cu as well as silica in various forms.

Arsenial gold ore is hosted by argillically altered Tertiary tuffaceous dolomite and tuff. The primary mineral assemblage includes, apart from gold, realgar, orpiment, marcasite, and Tl-minerals. It occurs above and lateral to jasperoidal and siliceous types of ores.

The ore contains high arsenic (up to 10 % As), 1 - 3 g/t gold, and variable amounts of thallium (from traces to 0.25 % Tl).

Some aspects of genesis

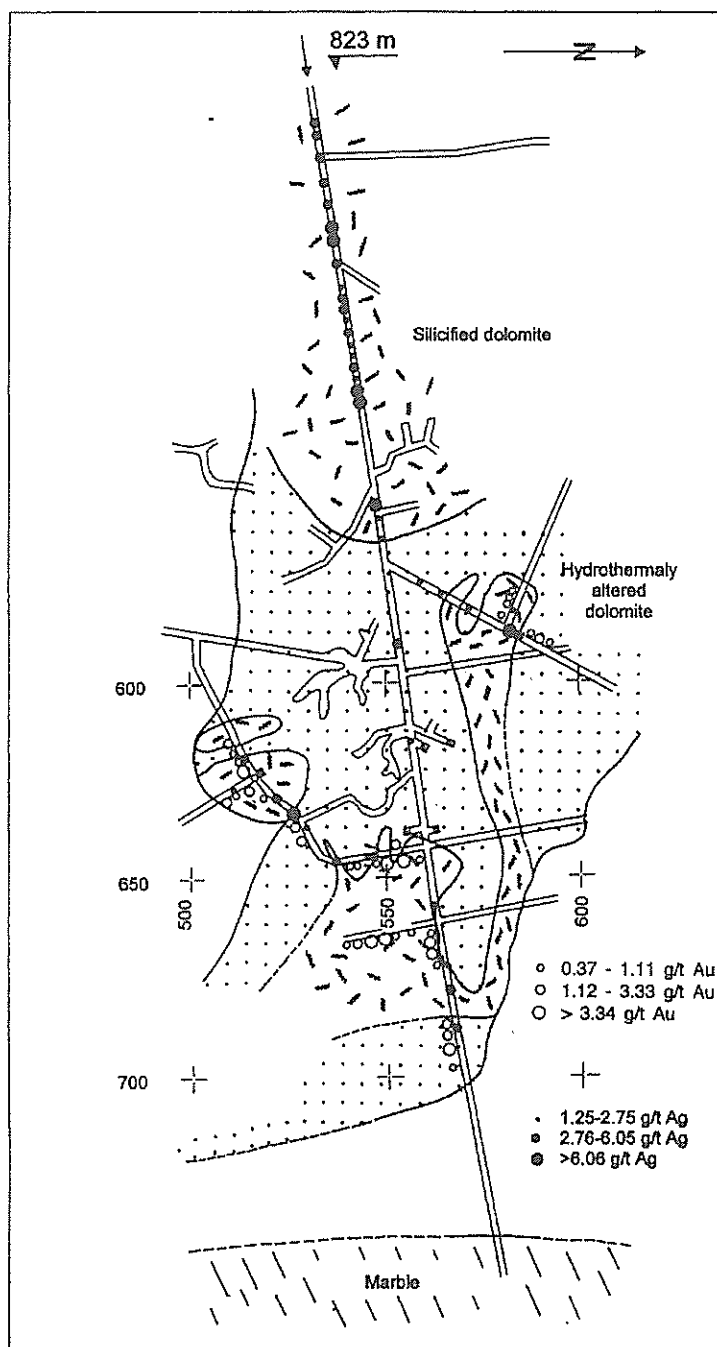
Based on available information, a brief review of genetic aspects of the central and southern parts of Alsar is reported here. Additional integrated studies, both field and laboratory, similar to the Crven Dol ore body, are required for better understanding of the evolution of the ore bearing fluids and controlling factors for precipitation of mineral assemblages in this part of the deposit are the main constituents of a genetic model.

Source of ore constituents. Based on isotopic composition of lead, Frantz et al.,(1990) concluded that the lead in the hydrothermal solutions in the Crven Dol ore body, derived from neighbouring country rocks (volcanics ?). It is very probable that it is the same case as in the central and southern parts of the Alsar deposit.

Sulphur isotope values ($\delta^{34}\text{S}$) for the Alsar sulphides range from +0.351 to -5.601 ‰, mean -2.214 ‰ for stibnite; from -1.640 to -3.770 ‰, mean -2.214 ‰ for realgar and orpiment, while -6.840 ‰ for marcasite (Serafimovski et al., 1990/91). These data suggest the sulphide sulphur to be of volcanic origin.

Ore-bearing solutions. Lack of fluid inclusion studies in the Central part of the Alsar deposit, prevents to consider reliably the composition, temperature, salinity and pH of ore-bearing solutions.

It is evident that very large amounts of silica were introduced into the deposit by hydrothermal solutions. Over 20.000 tons of antimony, about 15.000 tons of arsenic, and about 500 tons of thallium (amount of gold is still uncertain) precipitated within already identified ore bodies alone.



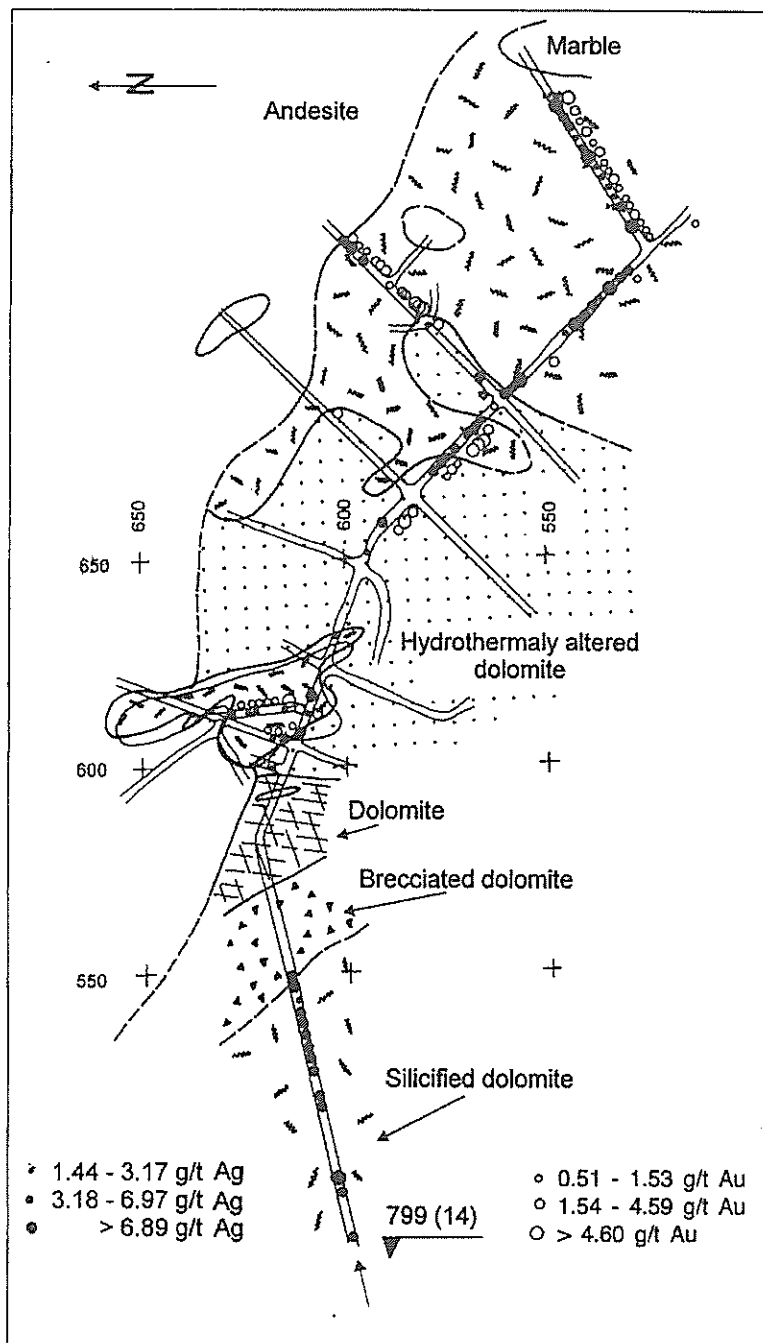


Fig.60. Distribution pattern of gold and silver in the levels 700 and 823 the Central part of Alsar deposit

Сл. 60. Дистрибуција на златото и среброто во хоризонтите 799 и 823 м, во централниот дел од наоѓалиштето Алшар

The metal-bearing hydrothermal fluids were acid at the beginning of their differentiation, with high sulphur fugacity. Minor occurrences of native sulphur, and traces of solfataric activity indicate acidic hydrothermal fluids.

Apart from ionic solutions, the colloidal solutions played significant role in the formation of the ore bodies of the central zone.

Transport and precipitation. Gold, antimony, arsenic and thallium were transported most probably as complex ions (bisulphides) by acid fluids of low salinity, and under slightly reducing conditions.

The precipitation of metals as sulphides and/or sulphosalts could have been triggered most simply by oversaturation due to a decrease of pressure and temperature, and a change in solution chemistry by wall-rock interaction (mixing with other solutions does not seem significant, but it is possible as well).

The role of secondary boiling in precipitation is not reliably defined. It is possible that hydrothermal fluids at 120 - 160°C and shallow depth (less than 500 m) boiled, releasing vapour, CO₂ and H₂S, that resulted in increase of pH, and ore precipitation (Jankovic, 1993).

A better understanding of precipitation from colloidal solutions requires additional studies.

The ore precipitation in the Alsar deposit is closely associated with structures and lithogeochemical characteristics of environments through which metals-bearing fluids moved. Entering a reactive lithological environment such as dolomite, a rapid precipitation of ore took place due to interaction with hydrothermal solutions. Thus, pure dolomite was a distinct geochemical barrier for acidic ore-bearing hydrothermal solutions with S²⁻ species. The ore bodies formed in such processes are mostly characterized by short interval of mineralization, and they are located at or near contact of dolomite and intrusive latite. On the other hand, highly silicified dolomite and felsic tuffs, predating precipitation of ore, along with argillization represent an environment which is slightly reactive with metals-bearing fluids. Such an environment allows fairly rapid upward movement of the metals-bearing solutions along high-angle faults and brecciated zones. Precipitation of mineral assemblage along such structures takes place within intervals exceeding 150 - 200 m. Sporadically, the ore bodies are located near the latite intrusion of the Central part of the deposit.

In both these environments, ore deposition occurs under pyrite-stable conditions.

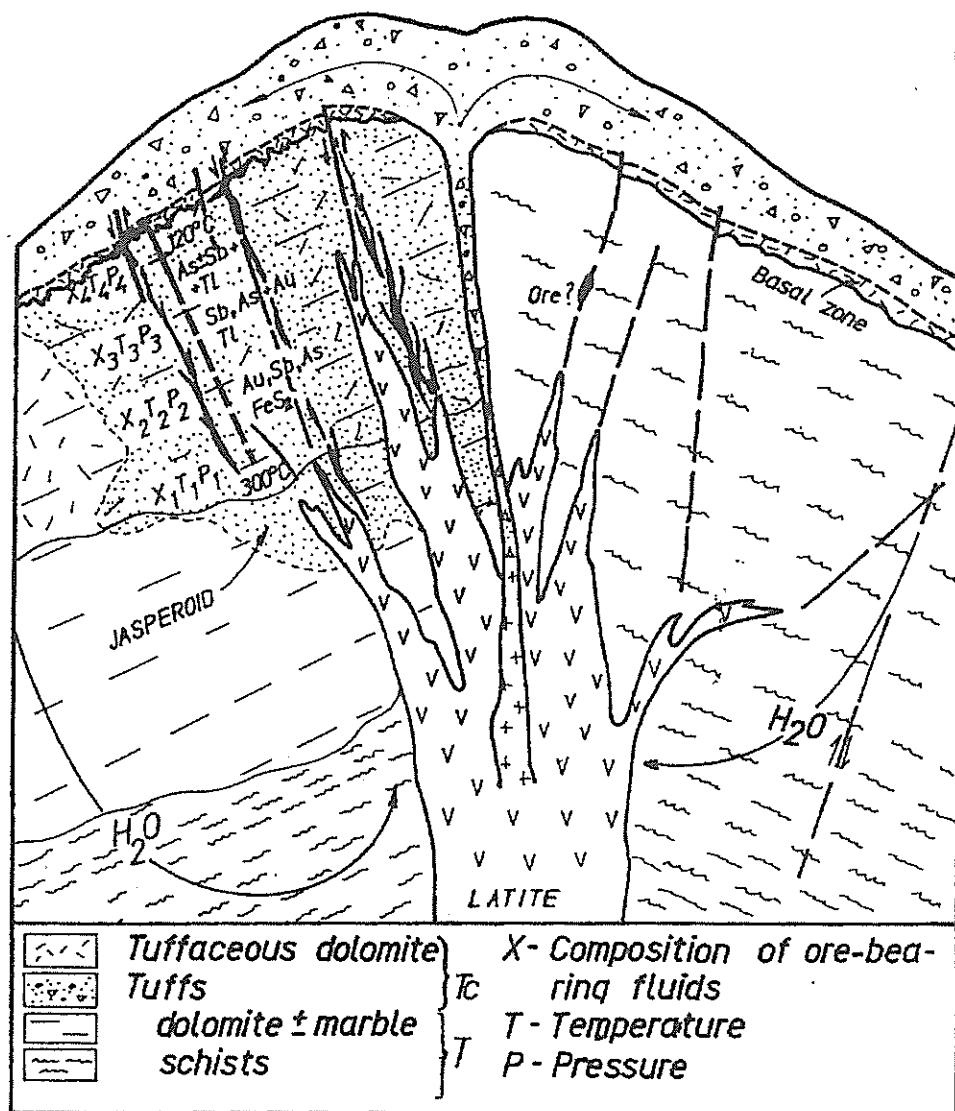


Fig.61. Model of mineralization in the Central part of Alsar deposit
(Jankovic, 1993, modified)

Сл. 61. Модел на минерализација во централниот дел од
наоѓалиштето Алшар (Јанковиќ, 1993)

Precipitation of iron sulphides, often from colloidal solutions, was followed by precipitation of arsenopyrite, Sb-Pb sulphosalts, realgar/orpiment, and Tl-sulphosalts. The position of gold precipitation and its relation with other sulphides has not been studied (except that some occurrences of petzite are known in pyrite).

The formation of ore bodies is genetically associated with subvolcanic-hypabyssal intrusion/s/ of calc-alkaline composition. The timing of intrusive events, and the mineralization has not reliably been established.

The ore bodies from multistage solutions, during several episodes. Fig. 61 displays schematically a model of mineralization in the central part of the Alsar deposit.

1.2. The Crven Dol Arsenic-Thallium Mineralization

This ore body lies in the northern part of Alsar (Fig. 62). It was opened by two adits - No. 25 at the level 753 m on the western part, and adit 21 at the level 823 m on the eastern side (Fig 63). The mineralization is explored underground at three levels -753, 802 and 823 m connected by two vertical shafts. The most significant mineralization occurs close to the entrance of adit 21 m and the vertical shaft (Fig. 64).



Fig.62. Panoramic view of Crven Dol (Photo : Boev)

Сл. 62. Панорамски поглед на Црвен Дол (фото : Боев)

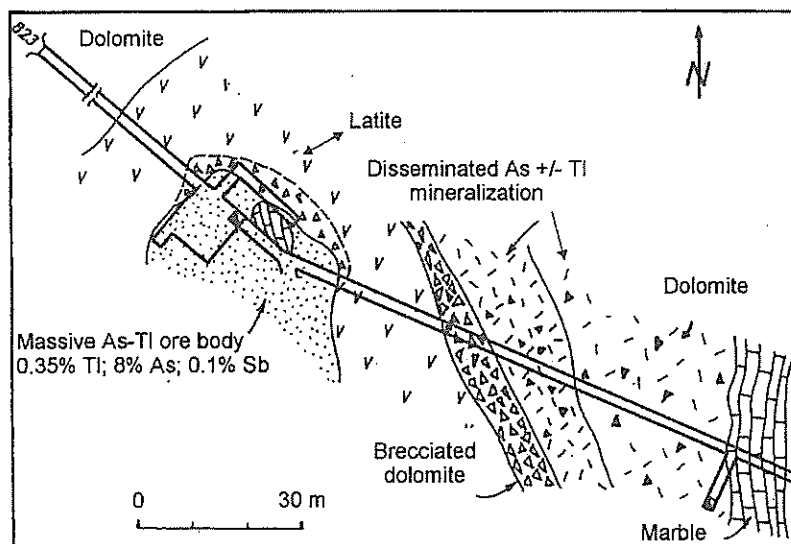


Fig.63. Geologic map of the adit No. 21, Crven Dol

Сл.63. Геолошка карта на поткоп бр.21., Црвен Дол

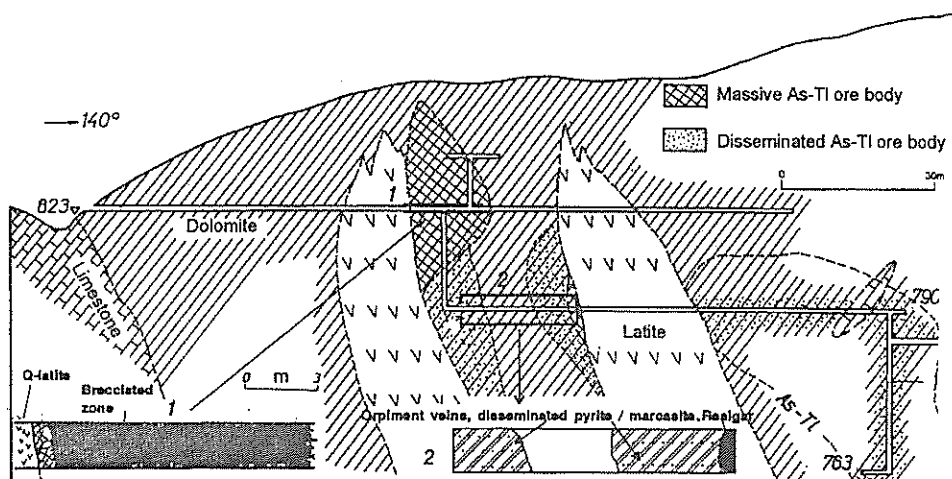


Fig.64. Geological section through the Crven Dol orebody
(Jankovic, Jelenkovic, 1994, modified)

Сл. 64. Геолошки профил низ рудното тело на црвен Дол
(Јанковиќ, Јеленковиќ, 1994, модифицирано)

Local geology. Crven Dol is composed of carbonate rocks (dolomite and minor limestone /marble) intruded by a subvolcanic magmatic body (?) highly hydrothermally altered, so that its primary composition is extremely difficult to identify reliably.

The rock contains phenocrysts of sanidine, quartz and biotite; the groundmass consists mostly of K-feldspar and quartz. It has been so far named as quartz rhyolite (Jankovic, Jelenkovic, 1994), andesite (Jelenkovic and Pavicevic, 1994) and rhyolitic tuff (Frantz, 1994).

Table 37 shows instrumental neutron activation analyses of host rocks inside the Crven Dol orebody. These data are important when analyzing primary sources of metals mobilized later and concentrated in the Crven Dol ore body. Thallium content in carbonate rocks and in tuffs as well (intrusive body ?) is very low, whereas arsenic content is high (with the possibility that it originated from hydrothermal solutions). The LIL elements such as B, K, Rb, Cs, Ba and Sr are strongly enriched with regard to primitive mantle, particularly Cs (Frantz, 1994). The REE spider diagram of the altered subvolcanic intruded body and surrounding marble and dolomite shows enrichment in LREE up to a factor 100 normalized to the CI-chondritic values (Fig. 65, Frantz, 1991).

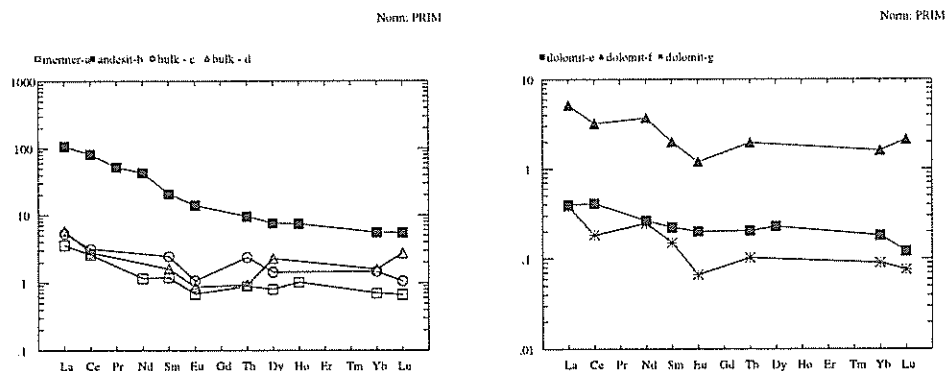


Fig.65. Spider diagrams of samples inside and outside the mine from Crven Dol. Samples are normalized to C1-chondritic values of Palme et al., (1981) from Frantz, (1991).

Сл. 65. Спајдер дијаграми за примероците од внатре и од надвор од рудникот Црвен Дол. Примероците се нормализирани со C1-хондритите (од Palme et al., 1981) (Frantz, 1991).

Mineralization

Three styles of low mineralization have been so far revealed, each with a distinct geochemical signature and mineral assemblage:

(i) *Massive realgar* ore grading into stockwork formed in dolomite near or along its contact with subvolcanic intrusions. Sporadically, high grade ore occurs in brecciated zone (Fig. 63 and 64).

Table 37: Instrumental neutron activation analyses of host rocks inside the Crven Dol orebody and comparison with a marble and dolomite outside from valley Crven Dol (Frantz et al., 1994)

element	a	b	c	d	e	f	g	h
%	marble	andesite	bulk	bulk	dolomite	dolomite	dolomite	marble
Mg	d.l	d.l	d.l	d.l	8.700	d.l	13.00	d.l
Ca	37.10	10.10	13.70	d.l	21.45	17.60	24.37	39.70
Fe	0.2260	2.890	9.130	21.10	0.1170	5.900	0.0253	0.0583
(ppm)								
Na	47.80	6230.0	98.70	75.30	103.0	62.20	83.50	41.30
Cl	d.l	d.l	d.l	d.l	< 80.00	< 900.0	51.00	d.l
K	229	18700	880.0	720.0	166.0	340.0	43.80	139.0
Sc	1.070	7.260	2.930	1.510	1.200	2.690	0.3700	0.2430
Cr	6.450	8.800	51.00	49.10	4.500	10.00	3.600	3.200
Mn	450	1220.0	11500	4350.0	392.0	5620.0	66.50	201.0
Co	1.440	5.810	1435.0	1470.0	0.4800	18.30	0.6700	0.2800
Ni	< 7.000	< 40.00	4340.0	4150.0	d.l	59.00	< 5.000	< 2.000
Cu	< 6.000	< 170.0	< 100.0	< 400.0	< 60.00	< 200.0	< 15.00	< 4.000
Zn	20.00	96.00	54.00	200.0	9.300	115.0	6.300	1.800
Ga	0.3200	18.60	< 2.000	< 30.00	d.l	d.l	d.l	0.1200
As	210	53.80	51600	82300	3040.0	36000	197.0	45.60
Se	13.20	< 0.2000	d.l	2.500	< 0.4000	< 0.3000	< 0.2000	< 0.0300
Br	< 0.2000	< 0.5000	< 2.000	d.l	0.3900	d.l	0.3200	0.1230
Rb	< 2.500	127.0	< 15.00	< 70.00	< 2.000	< 3.000	< 0.5000	1.100
Sr	68.00	285.0	< 120.0	< 150.0	70.00	90.00	41.00	116.0
Zr	d.l	200.0	d.l	< 150.0	d.l	d.l	d.l	< 3.000
Mo	0.8000	2.000	40.00	120.0	d.l	7.000	< 0.1500	0.2400
Ag	d.l	d.l	d.l	d.l	0.6500	d.l	d.l	< 0.0500
Cd	d.l	d.l	d.l	d.l	2.000	d.l	d.l	0.1600
In	d.l	d.l	d.l	< 0.2000	d.l	d.l	d.l	d.l
Sb	1.370	< 0.2000	16.70	32.80	0.1000	36.00	0.0640	0.9690
Cs	1.350	39.00	11.12	25.20	0.2000	7.060	0.0860	0.2900
Ba	11.00	1110.0	< 70.00	< 500.0	d.l	< 60.00	< 10.00	6.900
La	2.260	67.30	3.340	3.700	0.2500	3.250	0.2400	0.860
Ce	4.120	128.0	5.000	4.400	0.6500	5.100	0.2900	1.820
Pr	d.l	13.00	d.l	d.l	d.l	d.l	d.l	0.1300
Nd	1.400	51.80	d.l	d.l	0.3200	4.500	< 0.3000	0.5600
Sm	0.4750	8.310	0.9700	0.6400	0.0890	0.800	0.0660	0.1730
Eu	0.1020	2.090	0.1600	0.1300	0.0300	0.1800	0.0130	0.0302
Gd	d.l	d.l	d.l	d.l	d.l	d.l	d.l	0.1300
Tb	0.0860	0.9300	0.2300	< 0.0900	0.0220	0.1900	0.0130	0.0180
Dy	0.5280	4.990	< 0.9400	< 1.500	< 0.1500	< 2000	0.0740	0.1200
Ho	0.1500	1.100	d.l	d.l	d.l	d.l	d.l	0.0280
Yb	0.3100	2.440	0.6500	< 0.7000	0.0800	0.7100	0.0460	0.0760
Lu	0.0440	0.3680	0.0730	< 0.1800	0.0080	0.1400	0.0052	0.0110
Hf	0.0760	6.100	< 0.4000	< 0.3000	< 0.0500	0.0750	0.0130	0.0390
Ta	< 0.0200	0.9100	< 0.2200	< 0.2000	< 0.0300	< 0.0500	< 0.0250	0.0230
W	1.490	< 2.000	< 1.000	d.l	d.l	9.300	0.0630	0.9000
Ir	< 0.0025	< 0.0050	< 0.0085	d.l	< 0.0020	d.l	d.l	< 0.0003
Au	0.0017	0.0020	< 0.0080	d.l	1.098	0.0210	0.0897	0.0006
Hg	d.l	d.l	< 1.5000	6.600	0.1400	2.900	< 0.0700	0.2600
Tl	d.l	d.l	< 10.00	d.l	d.l	4500.0	< 400.0	d.l
Th	0.2430	61.50	< 2.50	< 0.4000	0.0660	0.1900	0.0370	0.2700
U	0.6000	9.200	4.400	< 2.000	0.1300	3.970	0.0540	0.4500

This ore is open at the level 823 m and explored by short cross-cuts and shallow shaft. This ore body contains about 6.000 tones with 8 % As, 0.09 % Sb, 0.35 % Tl, 45 ppm Hg and 0.2 ppm Au. It is located approximately 30 m below the present surface.

Realgar is dominant mineral accompanied by pyrite and marcasite, minor orpiment and thallium minerals.

Realgar encloses lorandites and marcasites. It appears as crystals, often of large size, and as massive pods and lenses. It is usually intergrown with orpiment (Fig. 66) and it frequently hosts lorandite. In some places, realgar is found to cement "gel-marcasite".

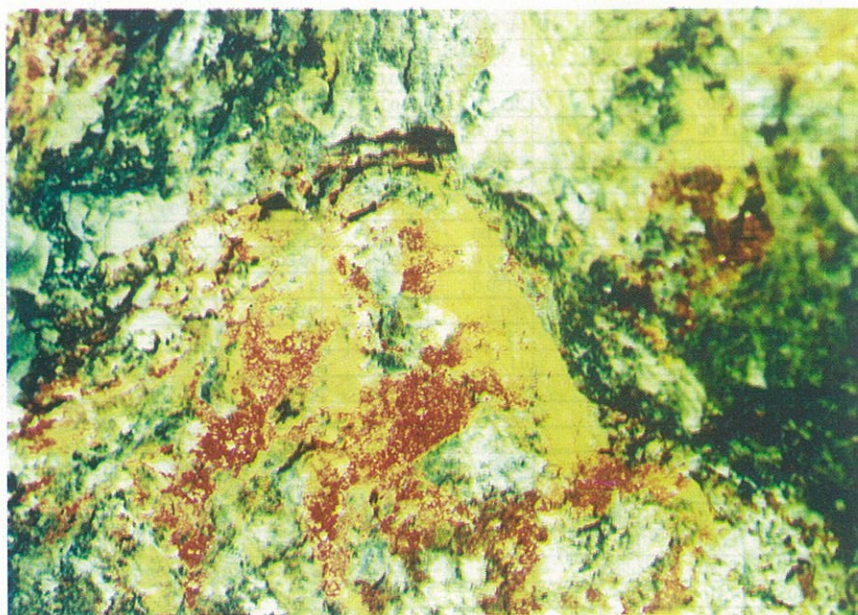


Fig.66. Realgar and orpiment from Crven Dol (Photo: Boev)

Сл. 66. Реалгар и аурипигмент од Црвен Дол (фото : Боев)

Table 38 shows major and trace elements of realgar within the orebody of Crven Dol (Frantz, et al., 1994).

Native Ag occurs sporadically in realgar (electrum).

Orpiment occurs in massive ore as small aggregates (Fig. 66) intergrown with realgar, but locally it forms plate crystals.

Marcasite and pyrite are widespread minerals. Collomorph textures are characteristic for both, particularly marcasite.

Marcasite occurs in crystal forms, but frequently marcasite grains are rounded. Some marcasite grains consist of a core, a thin rim and globules of an As rich composition (Frantz et al., 1994). Table 39 shows composition of marcasite from Crven Dol.

Table 38: Major and trace elements of realgar from Crven Dol, ppm (Frantz et al., 1994)

Element	Realgar
Fe %	< 0.05
As	57.33
Tl	< 1.2
Sb	0.00243
Na ppm	< 30
K	< 1300
Sc	< 0.04
Cr	69.8
Mn	< 4.00
Co	< 4.00
Ni	d.l
Cu	d.l
Zn	< 30
Ga	< 30
Se	24.2
Mo	< 80
Cd	d.l
In	d.l
Cs	2.5
La	d.l
Sm	< 1.2
Eu	< 0.08
Yb	< 0.7
Lu	< 0.1
Ta	< 0.5
W	< 50
Hg	< 1.00
Th	< 0.35
U	< 8

d.l. - below detection limit,

< - upper limit

Table 39: Composition of marcasite (EDS) of the first gallery (823) from Crven Dol mine (Frantz et al., 1994)

Weight . %	Core	Rim	Globules
As	-	-	71.73
Fe	47.59	48.20	24.64
S	52.81	51.80	3.63
Total	99.86	100	100.01
Formula			
As	-	-	2.17
Fe	1	1	1
S	1.933	1.870	0.25
Total	2.933	2.872	3.42
	FeS2		FeAs2

The As-rich globules, surrounding altered marcasite with cores of stoichiometric composition, containing 24.64 wt % Fe, 71.73 wt % As and minor S (3.64 wt %), are described by Frantz et al., (1994) as lollingite (Fe As).

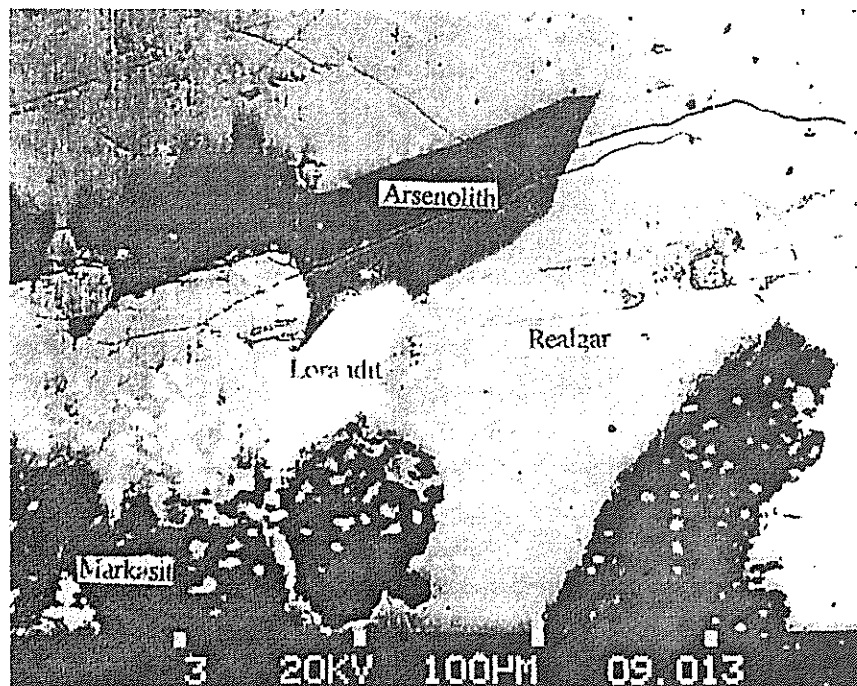


Fig.67. BSE image a polished section with realgar (light grey), lorandite (white), arsenolite (middle grey) and marcasite (black), realgar surrounds the other minerals, (Frantz et al., 1994)

Сл.67. BSE слика на руден препарат со реалгар (светло), лорандит (бело) арсенолит (средно темно) и маркасите (црно), реалгарот е опкружен со другите минерали (Frantz et al., 1994)

A detailed investigation of the mineral assemblages of the ore by Frantz et al., (1994) revealed a mineral phase with the composition of arsenolithe (As_2O_3). It occurs along fissures inside of realgar crystal (Fig. 67). This mineral phase is probably a secondary product from oxidation of elemental arsenic or from alteration of realgar. Process of oxidation may take place during the precipitation of realgar, in the first stage of mineralization.

Thallium minerals. - The massive realgar ore body of Crven Dol contains numerous Tl-minerals, some of them have been recently discovered. The list of Tl-minerals from Crven Dol is still incomplete.

Tl - As - S system

Lorandite TlAsS_2 (Krenner, 1884)
Bernardite TlAs_5S_8 (Pasava et al., 1989)
Fangite Tl_3AsS_4 (El Goresy/Pavicevic. 1988, Williamson, et al., 1993)

Lorandite is the most common thallium mineral. It is the most suitable Tl-mineral for the LOREX Project.

Lorandite occurs in close association with realgar and less frequently with orpiment, locally with marcasite (Fig. 68). It sporadically forms large aggregates and/or individual crystals.

The lorandite mineral from Crven Dol contains numerous trace elements (Table 40).

Table 40: Major and trace elements (ppm) in lorandite from Crven Dol
(Frantz et al., 1994)

Elements	FP 11	FP 12	FP 13
Fe %	0.196	0.059	0.126
As	20.53	19.72	19.56
Tl	62.70	57.50	60.35
Sb	0.0379	0.0278	0.0258
Na ppm	40	< 30	37
K	< 650	< 310	< 500
Sc	< 0.03	< 0.01	0.046
Cr	15	20	23
Mn	48	9	58
Co	< 1.5	< 0.4	< 0.8
Ni	< 500	< 35	< 40
Cu	d.l	< 300	< 1000
Zn	d.l	< 6	< 10
Ga	< 30	< 7	< 15
Se	< 8	< 1.5	< 2.0
Mo	< 15	8.6	< 15
Cd	d.l	d.l	< 100
In	d.l	< 2.5	< 0.20
Cs	d.l	d.l	d.l
La	< 1.00	< 0.43	d.l
Sm	< 0.2	< 0.13	< 0.16
Eu	< 0.14	< 0.07	< 0.03
Yb	< 0.5	< 0.45	d.l
Lu	d.l	< 0.052	d.l
Ta	< 0.3	< 0.15	d.l
W	d.l	< 10	d.l
Hg	1.4	< 0.85	d.l
Th	< 0.4	< 0.16	d.l
U	< 1.0	< 1.0	d.l

< - upper limit

d.l - below detection limit

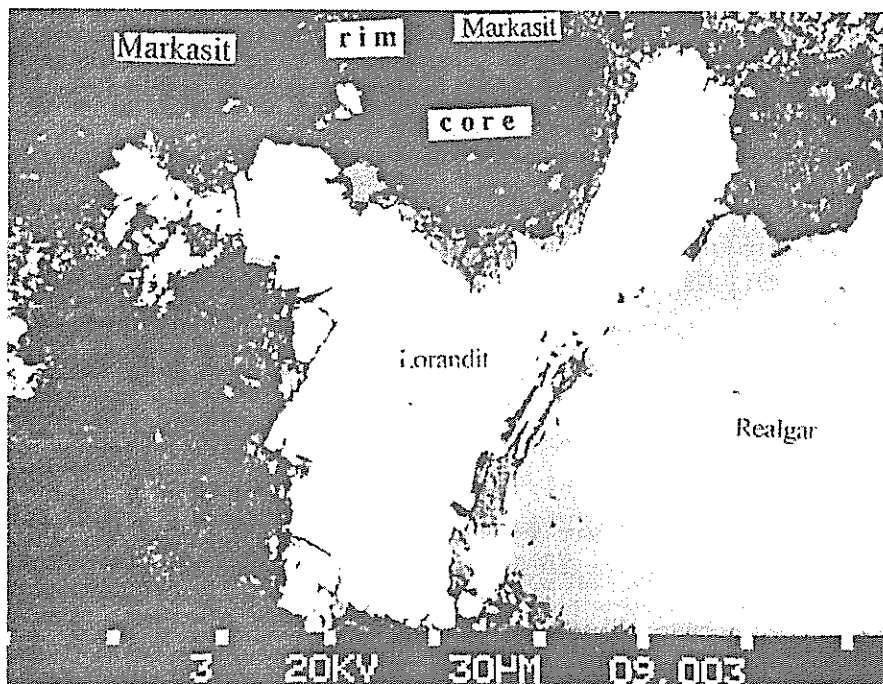


Fig.68. BSE image of a polished section with realgar (light grey), lorandite (white) and marcasite (black) (Frantz et al., 1994)

Сл.68. BSE слика на руден препарат со реалгар (малку потемно, лорандит (бело) и марказит (црно) (Frantz et al., 1994)

Since the largest effects on the production of Pb atoms, due to the neutrino reaction, in the TI-mineral/s/ from Alsar are associated with the elements such as Pb, U and Th, it is significant to establish their concentrations in lorandite.

Tables 41- 43 show the concentrations of Pb, U and Th of realgar, lorandite and orpiment.

Several determinations of Pb, U and Th have been so far completed:

♦ Frantz et al., (1990 presented the results of their investigations of lorandite from Crven Dol (Table 41):

Table 41: Concentration of Pb, U, Th in lorandite from Crven Dol (Frantz et al., 1990)

Lead (Pb)	from 0.5 to 2.0 ppm
Uranium (U)	from 0.06 to 0.26 ppm
Thorium (Th)	from 0.005 to 0.028 ppm

Table 42: Concentration of Pb, U, Th in lorandite from Crven Dol
(Todt., 1988) (concentrations mg/g)

	Pb	U	Th
Crystal	0.79	0.039	0.0092
Small grains	2.02	0.150	0.0135

Table 43: Concentration of Pb, U, Th in realgar and orpiment from
Crven Dol (Todt., 1988) (concentrations mg/g)

	Pb	U	Th
Realgar	0.38	0.74	1.19
Orpiment	11.60	0.084	2.64

♦ Todt (1988) has determined concentration values of Pb, U, and Th in a single idiomorphic crystal of lorandite from Crven Dol, and in small grains of lorandite. These analyses have revealed certain differences between them (Table 42).

Such concentration values of Pb, U and Th are small enough to be accepted for the LOREX tests. Since the concentration of U and Th in minerals intergrown with lorandite are also important, Todt (1988) found that the concentration of these crystal elements in realgar and orpiment are also acceptably low (Table 43).

Some preliminary investigations by means of alpha activation analysis indicated the lead/thallium ratio as $(5.2 \pm 1.3) 10^6$ (Preisenberger et al., 1988).

Further investigations on the "purity" of the mineral lorandite, with regard to the LOREX Project, are still in progress.

Table 44, 45 and 46 show the concentrations of Pb, U, Th in some minerals such as lorandite, orpiment and realgar taken from underground mining workings in Crven Dol.

Table 44: Pb, U and Th concentrations of realgar at gallery I (823 m)
(Frantz et al., 1994)

Realgar	Number of grain	Weight (mg)	Pb (ppm)	U (ppm)	Th (ppm)	Level
Rea I	8	50.65	0.018	0.18	0.0017	
Rea II	5	98.70	0.213	0.28	0.0037	
FR 5	12	51.30	0.032	0.134	0.008	823/I/P21
FR 6	21	52.30	0.047	0.078	0.005	
FR 7	44	39.90	0.042	0.11	0.009	
FR 1	1	58.30	0.014	0.04	0.0018	
FR 2	1	152.60	0.0066	0.0017	0.0017	823/I/P21
FR 3	1	140.20	0.01	0.017	0.0058	
FR 4	1	47.00	0.08	0.007	0.002	

Table 45: Pb, U and Th concentrations of lorandite and orpiment from shaft (823 to 800 m) (Frantz et al., 1994)

Lorandite	Number of grain	Weight (mg)	Pb (ppm)	U (ppm)	Th (ppm)	Level
PA 7	1	16.30	0.51	0.083	0.109	
PA 8 *	1	18.43	0.79	0.039	0.009	823 / 800
LI	1	13.04	1.79	0.186	b.l	
Orpiment						
A 1	1	42.21	0.41	0.0102	b.l	
A 2	1	21.11	0.207	0.092	b.l	823 / 800
Orpiment	1	13.44	11.60	0.084	2.64	

* - Todt (1988); b.l. - below detection limit

Table 46: Pb, U and Th concentrations of lorandite and orpiment at gallery IV (763 m) (Frantz et al., 1994)

Lorandite	Number of grain	Weight (mg)	Pb (ppm)	U (ppm)	Th (ppm)	Level
FI 1	1	42.20	0.552	0.686	0.0239	
FI 2	1	70.10	2.024	0.174	0.0281	763/IV/P25
FI 3	1	74.00	0.616	0.258	0.0057	
FI 4	1	34.00	1.375	0.169	0.0099	
Orpiment						
FA 1	1	64.40	4.09	0.026	0.011	763/IV/P25
FA 2	1	166.10	0.072	0.092	0.0056	
FA 3	1	125.50	0.13	b.l	b.l	

b.l. - below detection limit

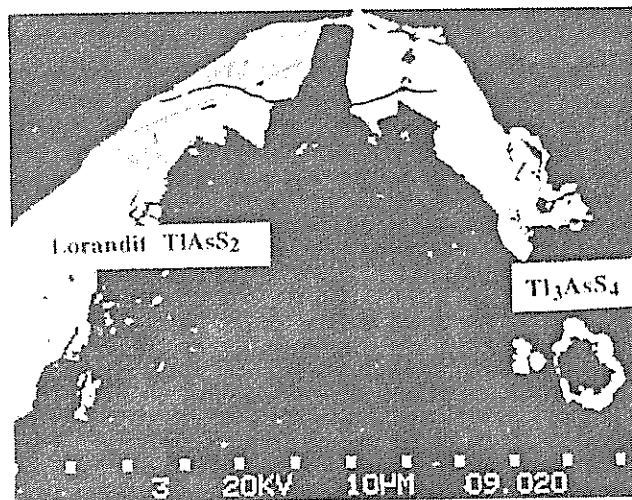


Fig.69. BSE image of the fangite (white) surrounding lorandite (El Goresy and Pavicevic, 1988)

Сл.69. BSE слика на фангит (бело) опкружен од лорандит (El Goresy and Pavicevic, 1988)

Bernardite occurs only locally as crystals of up to 1 cm in size. Its position in the general mineral series is not clear.

Fangite was discovered and preliminary described by El Goresy and Pavicevic (1988), but Wilson et al., (1993) found this Tl - As sulphosalt in the Mercur Au deposit, Utah and completed investigations necessary for its recognition as a new thallium mineral.

Fangite from Crven Dol resembles orpiment in its optical properties (El Goresy and Pavicevic, 1988). It was found as thin layers around lorandite, realgar and orpiment (Fig. 69). It precipitated in the last mineralization episode, following crystallization of lorandite.

Tl - Sb - As - S system

Only two minerals of this system have been identified in Alshar so far:

Rebulite $\text{Tl}_5\text{Sb}_5\text{As}_8\text{S}_{22}$ (Balic-Zunic et al.1982)

Jankovicite $\text{Tl}_5\text{Sb}_9(\text{As,Sb})_4\text{S}_{22}$ (Cvetkovic et al.,1994 Libowitzky et al.,1995)

Jankovicite is one of the minerals from this system identified in Crven Dol. It is associated with coarse-grained realgar and minor stibnite, and very fine, globular pyrite.

Jankovicite displays some strong similarities to other Tl-Sb-As and Tl-Sb sulphosalts, such as rebulite and parapierrrotite, particularly to rebulite (Libowitzky et al., 1995).

Apart from the reviewed Tl minerals, Riebeck (1993) identified *weissbergite* (TlSbS_2). It is not known whether this mineral was found in the Crven Dol orebody.

Detailed investigation on mineral assemblages of Crven Dol ore, carried out by Frantz et al., (1994) discovered a new mineral (?) iron-thallium arsenate ($\text{Fe}_2\text{Tl}[(\text{As}_{0.85}\text{S}_{0.15})\text{O}_4]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). It displays radial growth from a core (Fig. 70), and occurs locally as a colloform type filling fractures (Fig. 70). This mineral is frequently associated with highly altered marcasite. Its chemical composition is shown in Table 47.

Table 47: Chemical composition of Fe-Tl arsenate (EMP) of adit 823 m of Crven Dol (Frantz et al., 1994)

	Radial type	Colomorphic type
Fe (%)	18.36	17.20
Tl	29.27	26.63
As	37.16	39.28
S	4.13	4.03
Total	88.93	87.13
Formula		
Fe	1.31	1.34
Tl	0.56	0.71
As	1.65	2.25
S	0.28	0.29
Total	3.7	4.59

Composition	$\text{Fe}_2 \text{Tl} (\text{As}_{0.85} \text{S}_{0.15}) \text{O}_4) \times 4 \text{H}_2\text{O}$
-------------	---

The very low sulphur and relatively low thallium contents, with high iron and arsenic concentrations and traces of other elements of around 0.1 wt % (e.g. Sb) indicate a secondary origin of this arsenate (Frantz et al., 1994).

(ii) *Stratiform orpiment bands and veinlets in tuff/tuffaceous dolomite* are developed below the massive realgar ore body. They are revealed in gallery 800 m. Subparallel bands form a zone a few meters wide. Individual orpiment bands are mostly up to 1 - 2 cm wide.

Orpiment is the most abundant mineral and realgar is almost absent. Pyrite/marcasite disseminations round orpiment are widespread (Jankovic, 1993).

(iii) *Disseminated Tl-As mineralization in carbonate rocks*, mainly dolomite, is frequently found in Crven Dol, particularly in adit No. 25. Realgar, sporadically orpiment, Tl minerals and pyrite/marcasite are the main mineral constituents of this poor mineralization.

So far, this type of As-Tl mineralization has not been studied.

Secondary minerals.- Of the principal supergene minerals of Crven Dol the following have been identified so far: goethite, fibroferrite (Rieck, 1993), gypsum, hoernesite, micropharmacolite (Rieck, 1993), rosenite, starkeyite (Riebeck, 1993), jarosite, pharmacosiderite $\text{K}_2 (\text{OH}) \text{Fe}_4 (\text{AsO}_4)_3 (\text{OH})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ and dor-allcharite (Balic-Zunic et al., 1993).

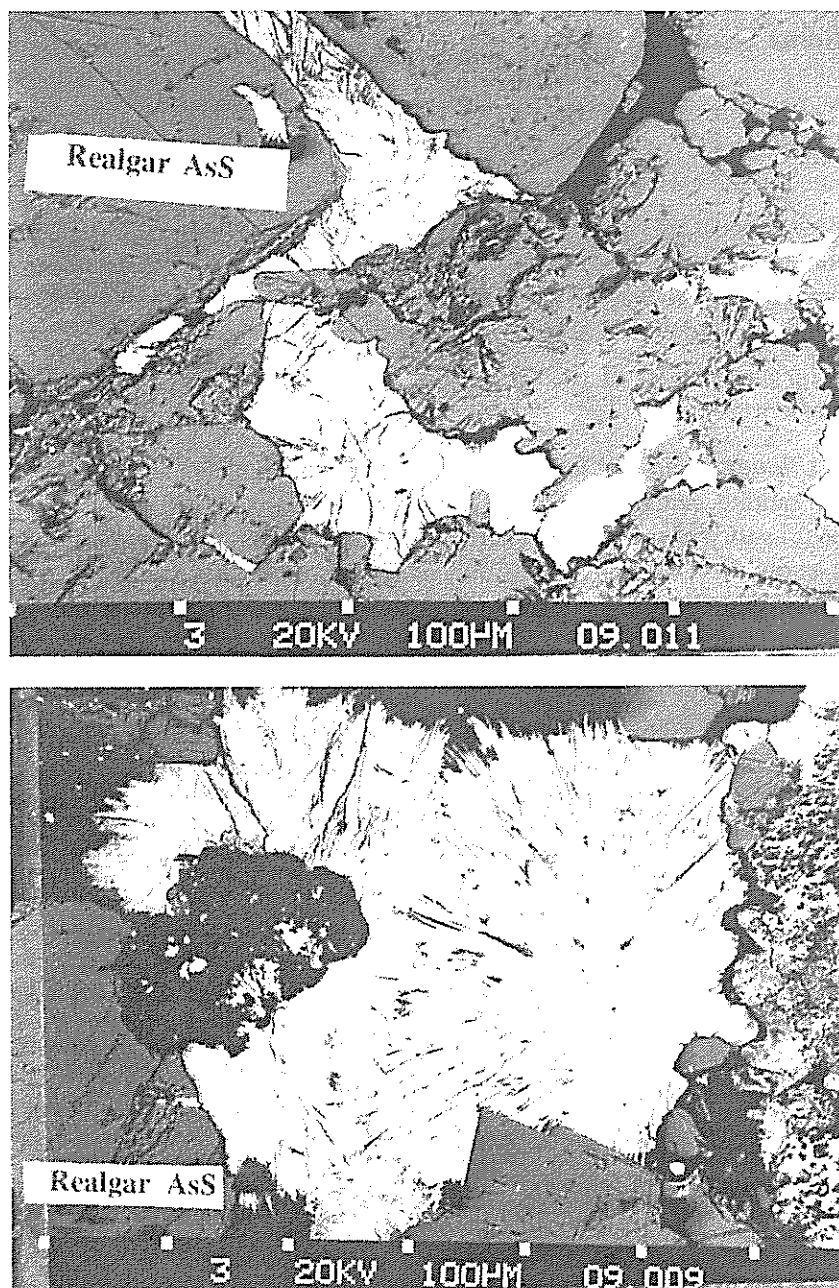


Fig.70. A new (?) tellurium mineral $\text{Fe}_2\text{Te}[(\text{As}_{0.85}\text{S}_{0.15})\text{O}_4]_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$
(Frantz et al., 1994)

Сл.70. Нов (?) телуриумски минерал $\text{Fe}_2\text{Te}[(\text{As}_{0.85}\text{S}_{0.15})\text{O}_4]_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$
(Frantz et al., 1994)

Some Genetic Aspects

The hydrothermal system of Crven Dol includes As-Tl-Fe-S minerals, sparse Sb and barite, traces of Au and Hg, as well as minor silica. The same minerals are determined in the antimony mine in the central part of the deposit.

The process of mineralization took place in shallow depth, in a strong oxidation environment, under high arsenic and thallium fugacity; the period of the dominance of arsenic was followed by high concentrations of thallium decreasing gradually to the end of precipitation of primary mineralization.

A genetic model of the Crven Dol mineralization involves the following parameters:

♦ *Ultimate source of metals.* Based on investigations of lead isotopes in ore metals (lorandite, realgar, orpiment) and volcanics, it is possible to constrain the geological history of the As-Tl minerals in Crven Dol (Frantz et al., 1994). Tables 48 - 51 show the isotopic composition of lorandite, realgar, orpiment "andesite" and marble/dolomite in the underground workings of Crven Dol (Frantz et al., 1994).

Table 48: The isotopic composition of Pb in lorandite samples at gallery I (823 m) (Frantz et al., 1994)

Lorandite	Number of grain	Weight (mg)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Level
LO 3	25	20.0	38.84	15.76	20.14	
FI 5	36	30.70	38.89	15.81	20.15	823/I/P21
FI 6	54	18.00	38.64	15.69	20.04	
FI 7	78	66.70	39.02	15.76	19.26	
PA 6	1	45.80	27.76	11.25	14.24	

Table 49: The isotopic composition of Pb in realgar samples at gallery I (823 m) (Frantz et al., 1994)

Realgar	number of grain	Weight (mg)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Level
Rea I	5	50.65	38.09	15.63	18.16	
FR 5	12	51.30	38.96	15.97	20.09	823/I/P21
FR 6	21	52.30	37.90	15.75	18.93	
FR 7	44	39.90	38.70	15.68	19.65	
FR 1	1	59.30	36.71	15.40	18.15	
FR 2	1	152.60	38.24	15.52	18.82	823/I/P21
FR 3	1	140.20	37.85	15.68	20.63	
FR 4	1	47.00	36.74	15.74	20.80	

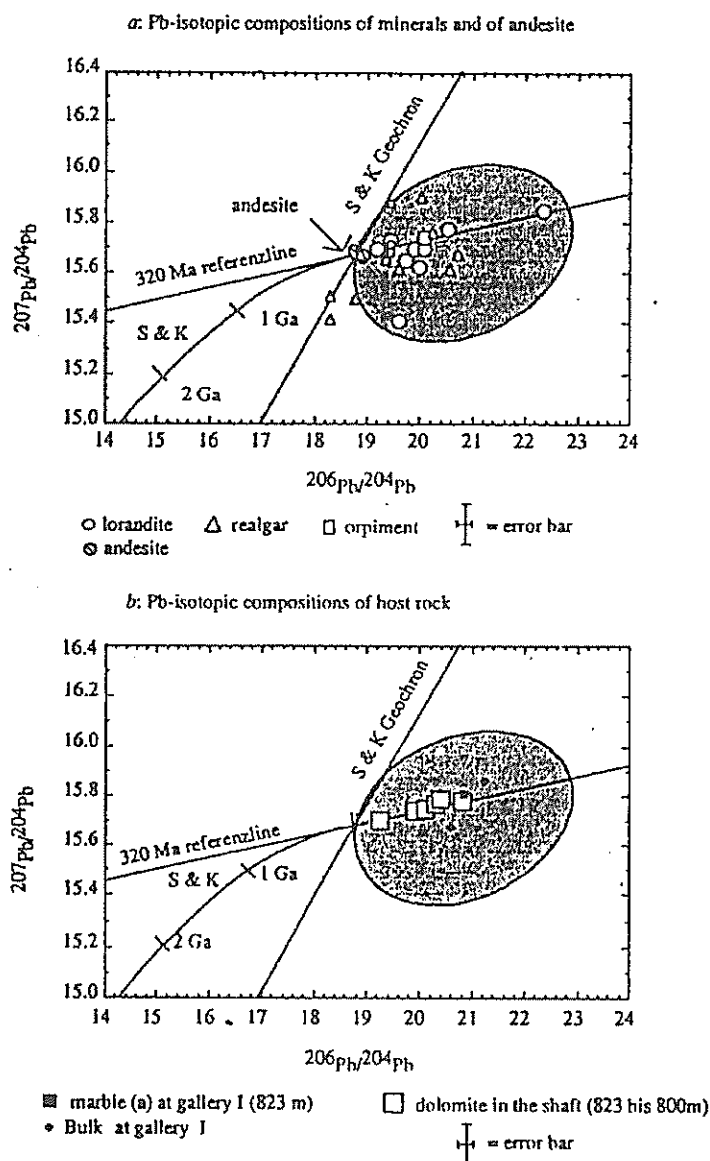


Fig. 71. a: The lead isotopic ratios of minerals and andesite are plotted in a S & K (Stacey & Kramers 1975) diagram. The 2σ error for the isotopic composition is 0.5 % as indicated. b: The lead isotope ratios of Crven Dol dolomite and bulk samples plotted in a S & K diagram (Stacey & Kramers 1975).

Сл. 71. а : Изотопските односи на оловото за минералите и андезитите се плотирани на дијаграмот на (Stacey & Kramers 1975).
 б: Изотопскиот однос на оловото за примероците од доломит исто така се плотирани на дијаграмот на (Stacey & Kramers 1975).
 (Stacey & Kramers 1975).

Table 50: The isotopic composition of Pb in lorandite and orpiment samples at gallery IV (763 m) (Frantz et al., 1994)

Lorandite	Number of grain	Weight (mg)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Level
FI 1	1	42.20	38.55	15.71	19.80	
FI 2	1	70.10	38.95	15.76	19.94	763/IV/P25
FI 3	1	74.00	37.81	15.43	19.68	
FI 4	1	34.00	37.34	15.91	22.41	
Orpiment						
FA 1	1	64.40	39.01	15.74	19.20	
FA 2	1	166.10	38.72	15.71	19.40	763/IV/P25
FA 3	1	125.50	38.84	15.75	19.52	

Table 51: The isotopic composition of Pb in marble, andesite at gallery I (823 m) and of dolomite marble within the shaft (823 to 800 m) connecting gallery I and II (Frantz et al., 1994)

Rocks	Pieces	Weight (mg)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Level
Andesite (b)	1	169.10	39.05	15.71	18.78	
Andesite (b)	1	124.60	38.97	15.68	18.74	823/I/P21
Bulk A (c)	1	52.20	38.40	15.67	20.63	
Bulk D (D)	2	94.20	38.96	15.85	21.25	
Marble (a)	2	77.50	38.88	15.81	20.86	
Dolomite (e)	2	180.70	38.72	15.76	20.30	
Dolomite (g)	3	197.80	38.69	15.78	20.81	823/800/P21
Dolomite (f)	2	145.30	38.78	15.69	19.25	
Dolomite (f)	2	179.60	38.82	15.75	20.11	

There are different models to explain the evolution of Pb in rocks and ore deposits. Frantz et al., (1994) used the model of Stacey and Kramers (1975), which is two stage evolution model, showing the evolution of Pb in the continental crust within a time between 4.57 and 3.7 Ga from one reservoir with an unique U/Pb (m) and Th/Pb ratios of 7.192 and 32.208". At 3.7 Ga the values of m and w are changed by geochemical differentiations (crust formation) to 9.735 and 36.837 and remain constant until today. In Fig. 71 (a, b) the Pb evolution of the continental crust is indicated by Stacey - Kramers evolution line.

From Tables 48 - 51 and Fig. 71 it can be inferred that the values of subvolcanic intrusion revealed by the adit no. 21 lie on the Stacey-Kramers geochron (the isochron with zero age going through the 3.7 Ga evolution point), whereas most of the mineral data samples of the carbonate rocks are to the right of this S - K geochron, except the coarse realgars FR 1 and FR 2 (Frantz et al.,

1994). All points scatter around the isotopic composition of modern continental crust (stripped circles) in Fig. 71.

Frantz et al., (1994) found for the Crven Dol samples a time-integrated μ ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) of 8.6 and a time integrated x ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$) of 4.1 ($w = 35.3$).

In conclusion, they suggest that lead in the hydrothermal phases was extracted from the neighbouring or basement rocks.

Since trace elements of investigated rocks in and near Crven Dol show that As- and Tl-contents of carbonate rocks are low, it appears that volcanics are the most probable ultimate source of ore metals, mobilized by hydrothermal fluids.

Isotopic composition of sulphur associated with realgar, orpiment and lorandite from Crven Dol is characterized by values of $\delta^{34}\text{S}$, ranging from -1.7 to -5.7 ‰ (Table 52).

Table 52: The isotopic composition of S of minerals within the realgar-lorandite (gallery I, 823 m) and orpiment-lorandite assemblages (shaft connecting gallery I, 823 to 800 m) as well as orpiment-lorandite paragenesis (gallery IV, at 763 m) (Frantz et al., 1994)

Samples	$\delta^{34}\text{S} \text{ ‰ (CDT)}$	relative abundance of minerals
gallery I/ 823 m		
Lorandite	- 5.7 (135 ° C) **	xx
Realgar	- 1.7 (+ 144 ° C до 170 ° C) *	xxxx
Marcasite	- 1.7	xxx
shaft 817 m		
Lorandite	- 2.1	xx
Realgar	- 2.6	x
Orpiment	- 2.6	xxxx
shaft 800 m		
Lorandite	- 2.0	xx
Realgar	- 2.7	x
Orpiment	- 2.2	xxxx
gallery IV/763		
Lorandite	- 2.0	xx
Orpiment	- 2.5	xxxx

xxxx - major mineralisation ; xxx - large abundance of minerals; xx - minor

x - subordinate mineralisation

* - fluid inclusion measurements from Beran et al., (1990)

** - fluid inclusion measurements from Rieck (priv.com., 1991)

CDT - Canyon Diablo meteorite $\delta^{34}\text{S} \text{ ‰} \pm 0.2$ (1 σ standard deviation)

From these data it can be concluded that sulphide sulphur originated from a magmatic source. This is considered as an additional confirmation that volcanic rocks (quartz/latite) are the ultimate source for thallium and other metals of the Crven Dol ore body.

♦ *Composition of hydrothermal fluids.* - Hydrothermal solutions are characterized by high arsenic and thallium concentrations. They introduced into Crven Dol over 5.000 tons of arsenic, and about 20 tons of thallium, and small amounts of antimony and gold. Hydrothermal fluids were poor in silica.

♦ *Temperature* of metal-bearing solutions ranges from 280/250° and 120°C. Homogenization temperature of fluid inclusions in realgar is determined as 144 to 170°C (Beran et al., 1990).

♦ *Salinity.* - Based on information from fluid inclusions in realgar, Beran et al., (1990) determined salinity to range from 7.9 to 12.9 equivalent wt % NaCl.

Some weak indications for the presence of hydrocarbon-bearing inclusions have been reported by Beran et al., (1990) for realgar. Hydrocarbon derives, very likely, from the Pliocene sedimentary basins in the vicinity.

♦ *Mode of metals transport.* - Thallium and arsenic were transported most probably as complex ions by acid to slightly alkaline fluids of low salinity, and under oxidation conditions.

♦ *Precipitation.* - Deposition of arsenic and thallium took place as the result of changes of geochemistry in hydrothermal ore-bearing fluids due to their interaction with host carbonate rocks (mostly dolomite) and replacement of host rocks. Several stages of precipitation are distinguished:

(i) Precipitation of ore minerals was predated by ankeritization of dolomite, and argillization of silicate rocks (kaolinization).

Temperature below 400°C, pH - low.

(ii) Precipitation of siderite, pyrite, marcasite as a fine-grained mixture (Balic-Zunic et al., 1993). The thallium content is low (0.5 %).

(iii) Precipitation of pyrite globules with low As contents.

High oxidation environment.

(iv) Precipitation of abundant realgar (i) accompanied by minor orpiment and realgar, locally very minor stibnite.

Temperature was about 180°C. Thallium contents started to increase. Due to high oxidation conditions, minor arsenolite was formed, and likely pharmacosiderite (Balic-Zunic et al., 1993).

(v) This is stage of the highest thallium concentrations resulting in deposition of lorandite, followed by precipitation in accordance with the decreasing of Tl activity by other thallium minerals (bernardite, fangite, jankovicite a.a.).

(vi) Stage of supergene development is characterized by

- ♦ strong oxidation environment,
- ♦ amorphous iron and manganese sulphate-arsenate such as pharmacosiderite, Mg-arsenate - hoernesite (with gypsum); absent or low thallium.
- ♦ thallium minerals of jarosite group formed under high Tl concentrations. Here belongs a new recently identified mineral dorallcharite (Tl, K) Fe (SO₄) (OH) - Balic-Zunic et al., (1993). Fig. 72 shows a tentative paragenetic sequence of primary minerals in Crven Dol.

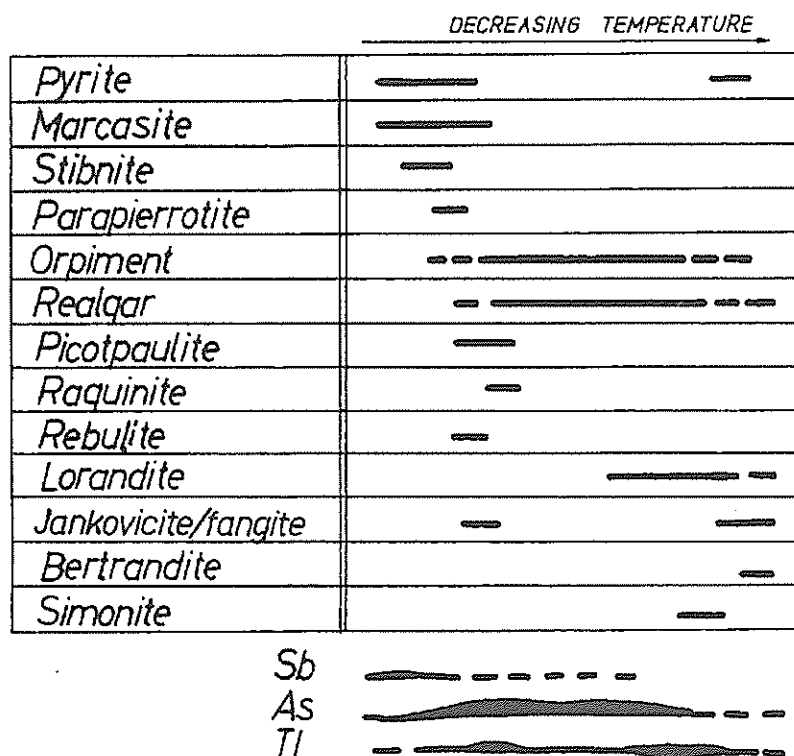


Fig. 72. Paragenetic Sequence of primary minerals in the Crven Dol orebody (Jankovic, Jelenkovic, 1994, modified)

Сл. 72. Парагенетска серија на примарните минерали во рудното тело на Црвен Дол (Јанковиќ, Јеленковиќ, 1994, модифицирано)

Age of mineralization. - Based on $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ investigations of sanidine grains separated from the subvolcanic intrusions, revealed by adit No. 21, total age of it was established as 4.2 ± 0.1 m.y. (Troesch and Frantz, 1992).

This age of intrusion represents most likely the age of primary As - Tl mineralization in the Crven Dol ore body.

2. Antimony-arsenic mineralization at Smrdliva Voda

These occurrences are situated 70 to 80 meters from the mouth of the Creek Javor and the River Sliva. Mineralization is represented by a dark-grey silicified outcrop located in the brook. The outcrop is built mainly of small-grained sulphide minerals. Surrounding rocks, crystalline schists, are strongly hydrothermally altered and kaolinized. Chemical studies determined Sb, As, Pb, Zn, Hg, Au and Ag.

Ore occurs as 1500 meters long veins of NW - SE strike from the Creek Javorto Smilevo Bacilo. Ancient mining activities can be noticed right of the Creek Javor.

Mineral paragenesis in this mineralization consists of stibnite, senarmontite, stibiconite, valentinite, kermesite, arsenopyrite, realgar, orpiment, marcasite etc.

Fluorite associated with oxide minerals of stibnite can be found in the north-west part of the occurrence whereas orpiment predominates in the south east.

The occurrence was explored by six cross-cut trenches and contents of individual elements determined are as follows: 0.30-5.66 % Sb, 0.15-7.94 % As, 0.12-0.20 % Zn, 0.59-1.0 % Au g/t.

Mineralization is emplaced in gneisses close to the contact with cipolines. Vein type mineralization is some 3 meters wide.

Apart from these, gold and polymetallic occurrences can be found in the vicinity of Asan Cesma, Jelovarnik, Mrsa and Boulska Reka. There is no available data about these occurrences except some indications that point to hydrothermal processes related to these mineralization styles.

3 .Ore field of Dudica

The Dudica ore field is situated close to the Greek-Macedonian border, some 40 km south of the town of Kavadarci. The area is typically mountainous in which mineralization is located between 2100 and 1400 m on the surface. Infrastructure is poorly developed and cold winters make mining activities difficult.

Investigations carried out to date. - Latest mining activities in the Dudica ore field were carried out during the First World War. In that time (1917) native sulphur was mined out. Excavation lasted for a short time and was of insignificant amount.

Some investigations were carried out for copper and lead- zinc mineralization during 1920-1940.

During World War II, particularly in 1942 and 1943, German scientists carried out extensive exploration digging out adits and shallow shafts. The first geologic map of the ore field was compiled at that time (Hiessleitner, 1945).

After some explorations carried out occasionally during 1945-1970, systematic geological-geochemical-geophysical investigations were completed by Czechoslovak geologists (Hajek, J. and Pokorny J.) in 1972. Unfortunately, results were not published, but presented in internal reports. Cifliganec (1993) presented the general metallogenic features of the mineralization in Dudica. Apart from exploration during 1940-1947, when several diamond bore holes have been drilled (total 1494 m), additional diamond drillings were carried out later. In the period 1950-1975, 11 diamond drill holes, total 2627 m, have been performed, the depth of which varied from 50 to 690 m (the bore hole G4).

Geological Setting

The Dudica ore field is composed of Paleozoic schists, Upper Cretaceous limestone, and late Tertiary volcanic complex.

Paleozoic schists include phyllite, with intercalations of sericitic and chloritic shales, epidotic schists, marbles and cipolines, and metamorphosed quartz porphyry and rhyolites. Mersier (1973) thinks that these schists are of Upper Jurassic age.

Phyllites, argilloschists and metasandstones with marble intercalations are overlain by *Upper Cretaceous limestones*. The Sennon age was determined for them. They are located in the south portion of the Dudica ore field. The Rzanovo nickeliferous iron deposit is located in 400 to 600 m thick limestones west of Dudica. Hydrothermal alterations (metasomatic quartz-jasperoid) occur in them

close to subvolcanic intrusions of Pliocene calc-alkaline magma (Fig. 73). Limestone is bituminous locally.

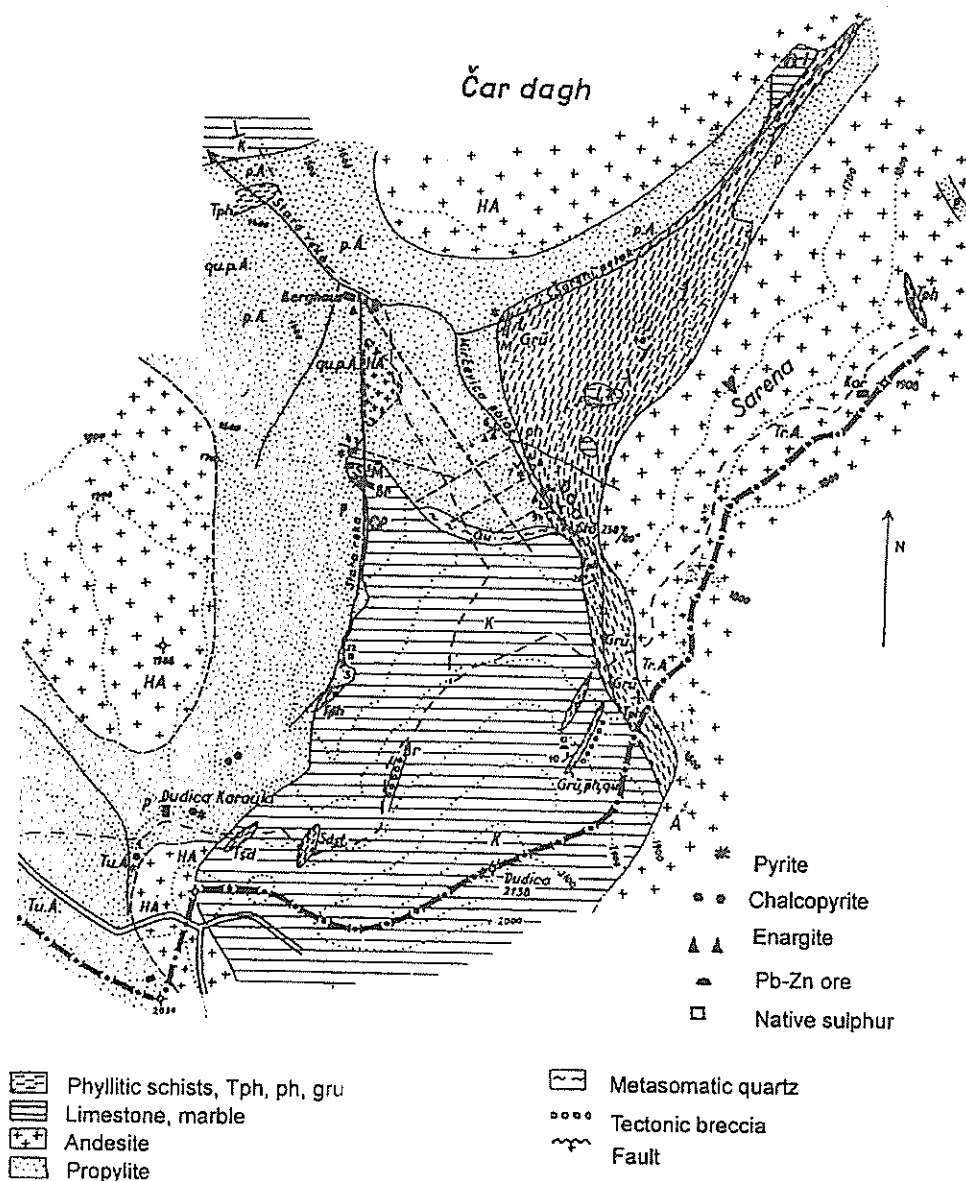


Fig. 73. Geological map of the Dudica ore field (Hiessleitner, 1945)

Сл. 73. Геолошка карта на рудното поле Дудица ((Hiessleitner, 1945)

Magmatic rocks. - The middle portion of the Dudica ore field is composed of Pliocene magmatic rocks. Apart from subvolcanic intrusions, pyroclasts are also widespread.

Magmatic rocks are represented by quartzporphyries, granodiorites and rocks of two phases of latite-delenite volcanic activity. Quartzporphyries of schistose texture can be found in the vicinity of Konjsko and Dve Usi. Unlike these, the quartzporphyries near Dudica possess massive texture and developed during a later magmatic phase.

The small granodiorite outcrop in the vicinity of Dudica is a product of the same magmatic process as quartzporphyries.

A thick lacustrine tuffaceous cover was identified north of Dudica. Lacustrine sediments consist of Miocene coal-bearing seams overlain by sandy-clayey sediments. They are overlain by tuffites with interlayers of lavas and ignimbrites.

The Dudica mineralization is in close paragenetic relationship with a single-sided lopolith grading into a dike of N - S strike to depth that intruded the series of Porta. It covers the series of Paleozoic sediments in the east, and is cut by younger andesites to the west. The lopolith is later cut by fault structures of E - W strike. The south parts have a raised position compared to those in the north. Consequently, the upper part of the lopolith is eroded and can be seen as real dike, whereas in the lowered north parts the intrusion preserved the former shape of the lopolith.

Volcanic breccias in the domain of Stara Reka that accompany impregnations of native sulphur are related to the subvolcanic intrusions in the NE and SW parts of the Dudica ore field. According to their petro-chemical composition they are mainly andesites.

Structural features. - Intrusions of quartzlatites are closely related to the ring-radial structures.

Fracture structures are a striking mark of the Dudica ore field, particularly in their volcanic rocks. They can be found in an area of 1.5 km . Along with faults and systems of thin fissures, the zones of bracciation are sporadically developed as well. Some of these intrusive hydrothermal breccias are slightly mineralized (e.g. in the vicinity of Karaula).

Several systems of fractures have so far been identified; among them the SW - NE faults are dominant, though the NW - SE fractures are also significant (Fig. 74). The ore veins are mostly controlled by the SW - NE faults.

Increased hydrothermal silicification, accompanied by enargite and pyrite impregnations can be noticed along individual zones.

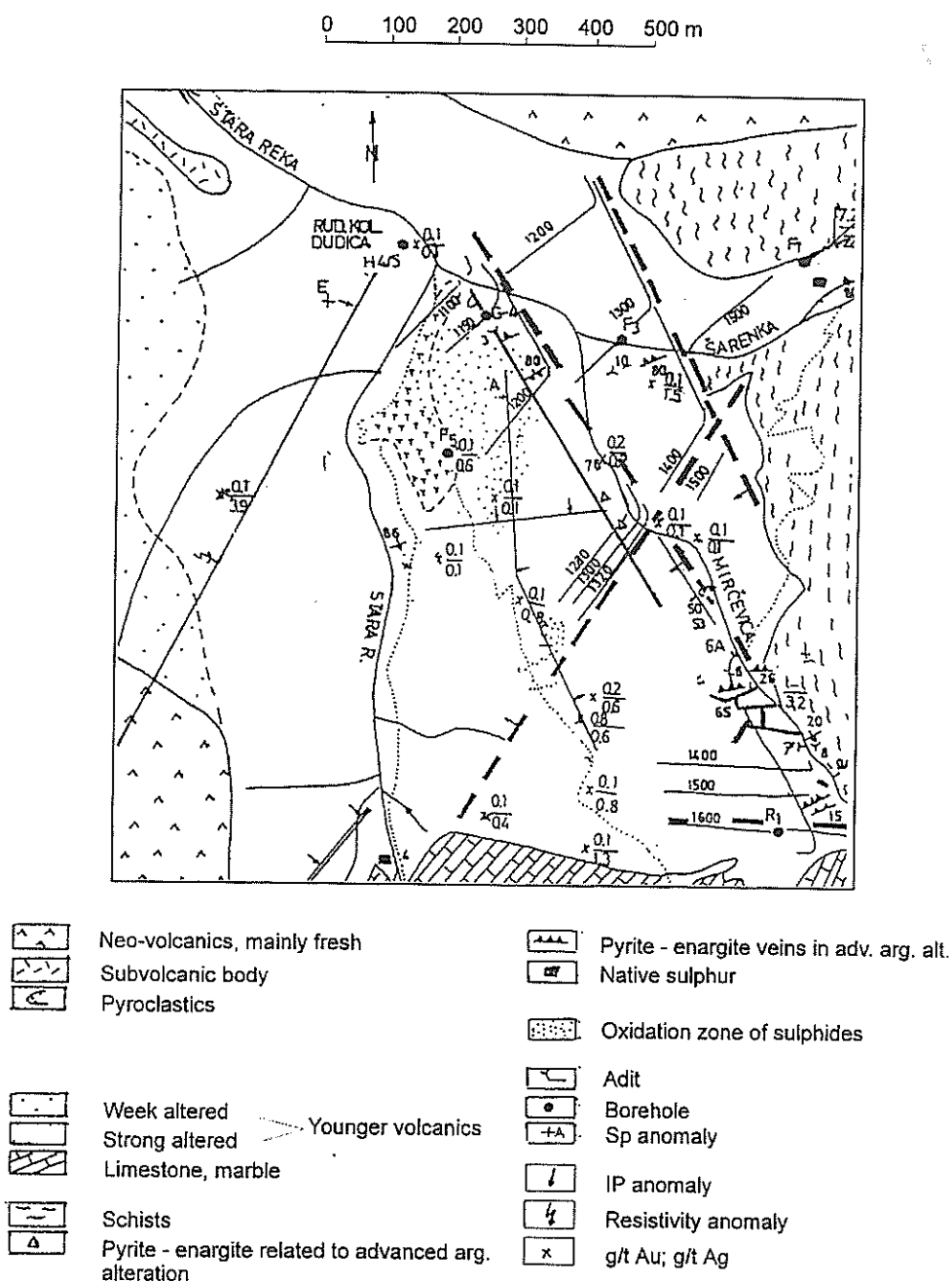


Fig. 74. Geological map of the copper mineralization of Mircevića
(Hiessleitner, 1945; J.Hajke - Shrbeni, 1972; Modified)

Сл. 74. Геолошка карта на бакарната минерализација на Мирчевица
(Hiessleitner, 1945; J.Hajke - Shrbeni, 1972; Modified)

Hydrothermal alteration

The hydrothermal alteration is developed within a surface of about 1.5 km². Apart from chloritization, accompanied by disseminated pyrite, associated with volcanic activity, volcanic propylitization covering large surfaces, in the Dudica ore field the following facies of hydrothermal alteration are identified:

Chloritization is very widespread in the volcanics.

Cericitization is the dominant facies in the hydrothermally altered volcanics. It is accompanied by *kaolinization* and *silicification*. The presence of *alunitization* along with *silicification* and porous quartz masses, native sulphur as well, and argillic types of alteration may indicate the development of *advanced argillic alteration* and high sulphidation systems in the Dudica ore field (enargite, pyrite, gold).

Carbonitization is also developed. In the deeper parts of mineralization *anhidritization* is widespread, usually accompanied by pyrite.

High sulphidation processes are also indicated by highly silicified porous masses, products of acid leaching of volcanic rocks, developed along the fractures E - W, NE - SW and particularly with the NNE - SSW faults, as well as strong solfataric activity. Unlike volcanic propylitization, the hydrothermal advanced argillic alteration is found as thin zones the width of which is up to 20 m, and the length up to 300 m.

The advanced argillic alteration, including porous hydrothermal masses (hydrothermal replacement of phenocrysts by quartz), alunitic replacement of phenocrysts and sporadic occurrences of tourmaline (west of bore holes F-5 and G-4) may be used as a prospecting criterion for gold mineralization.

Mode of mineralization.- Copper mineralization occurs as:

♦ *Hydrothermal veins* formed along faults, mostly in the volcanics. Veins are most frequently thin, 0.1 to 0.3 m wide, sporadically up to 1.0 m, but usually short (from a few to 30 m.), exceptionally longer.

In the adit No 6 several enargite-pyrite-quartz veins have been revealed, the width of which ranges from 0.1 to 1.0 m. Sporadically, veins of various width are subparallel (Fig. 75). Veins contain 3 to 5 % Cu, up to 18 g/t Ag, and traces of gold (mostly about 0.1 g/t, but in places 1.1 g/t).

♦ System of *veinlets* (in places as elongate stockwork) is usually developed along faults, the width of which can reach a few meters. The grade of mineralization mostly 0.5 to 1.5 % Cu. There are no data on gold and silver concentrations.

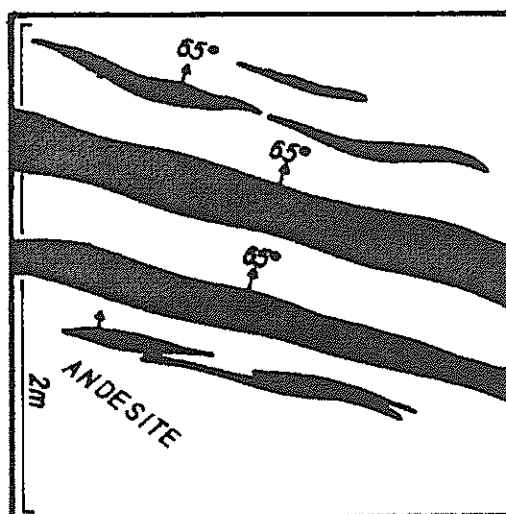


Fig.75. Quartz-pyrite-enargite veins. Adit No.6 (Hiessleitner, 1945; Modified)

Сл. 75. Кварц-пирит-енергитски жици. Поткоп бр.6.
(Hiessleitner, 1945; Модифицирано)

♦ *Disseminated mineralization* occurs mainly in the schists and/or along its contact with andesite. Sporadically, enargite disseminats surround quartz-veinlets of massive enargite veins (Fig. 76). Stockwork-disseminated type of mineralization is revealed mainly by diamond bore holes in the deeper parts of the

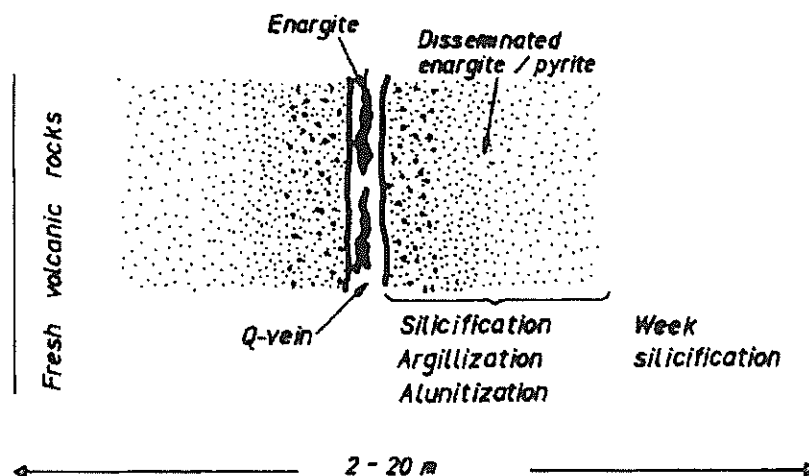


Fig.76.Quartz-enargite vein surrounded by disseminated enargite-pyrite; the Mircevic river

Сл.76. Кварц-енергитска жица опкружена со импрегнации од енаргит-пирит; во реката Мирчевица

sector of Mircevic creek (Porphyry copper mineralization). Chalcopyrite and pyrite are the principal minerals in disseminated-stockwork mineralization. The copper contents in this mineralization, based on diamond bore holes and underground mine workings, range between 0.1 and 0.5 %. The samples have not been analyzed for gold and silver.

The copper mineralization has not been so far outlined as individual ore bodies and the ore reserves calculated.

Mineral associations.- The mineralization of the Dudica ore field has not been systematically investigated. Some preliminary information presented Heissleitner (1945) and Ivanov (1957 - unpublished).

So far, the following primary minerals have been found in the Dudica ore field: pyrite, marcasite, bravoite, enargite, famatinite, pyrrhotite, magnetite, bornite, chalcopyrite, vallerite, covellite, minor galena, sphalerite, tetrahedrite, stibnite, callaverite, proustite, quartz, native sulphur, barite, anhydrite and calcite. The list of minerals is still incomplete.

All these minerals have not been precipitated all together. There are several mineral associations deposited in different parts of the Dudica ore field. The most significant morphogenetic types and mineral associations are the following (Cifliganec, 1993):

♦♦ **Skarn mineralization** occurs in the Upper Cretaceous limestone, near its contact with subvolcanic intrusions. The Mineral association involves minor granate, wollastonite, pyrrhotite, magnetite, pyrite.

♦♦ **Enargite (famatinite), pyrite, quartz veins.** Apart from veins, enargite forms compact, massive elongated lenses inside hydrothermally altered andesites/quartz latites. Sporadically, covellite occurs along with enargite, as well as traces of tetrahedrite.

The mineral association is concentrated mainly in the central part of the ore field (the Mircevic creek). The concentration of enargite assemblages decreases with depth.

♦♦ **Chalcopyrite-pyrite association** is widespread, particularly beneath the level of the underground mine workings (beneath 1400 m level). The vertical extension of this association exceeds 1.000 m - from the topographic height of 1900 m down to 600 m level; mineralization is not continuously developed in this interval.

This association occurs as stockwork-disseminated mineralization, resembling poor porphyry copper type, and sporadically, as disseminated and veinlets with quartz veins in the uppermost part of the Dudica ore field.

The porphyry copper mineralization is located beneath enargite-pyrite association.

Anhydrite accompanied by strong pyritization is abundant with chalcopyrite-pyrite mineralization. Locally, anhydrite occurs as massive veins up to 2 m wide. So far, potassium silicate alteration and biotitization have not been found, neither the presence of molybdenite. If porphyry copper mineralization formed, it must be at least about 800 to 1000 m beneath the present surface.

The model of porphyry copper mineralization overlain by enargite-pyrite association is known in several deposits of the Bor metallogenic zone.

♦ *Pyrite veins.*- Pyrite is the most widespread mineral in the Dudica ore field. Apart from disseminated pyrite in the volcanics, it also sporadically forms veins along strongly silicified faults in andesites. Sporadically, pyrite is accompanied by chalcopyrite.

These quartz-pyrite veins contain massive pyrite, but they are usually up to 0.5 m wide, grading into lenses and pods in the kaolinized volcanics (adit no 7). In the latter bodies, the copper content is very low (less than 0.1 % Cu).

♦ *Quartz-galena veins* occur at places in the ore field. They often contain native sulphur such as the occurrences at the contact of limestone and chloritized volcanic in the Stara Reka (Petunikov, 1931).

On the north slope of Dudica, galena occurs along the faults in hydrothermally altered volcanics, accompanied by native sulphur. In 1940 about 20 t of galena was mined there (Hiessleitner, 1945). The occurrences of lead-zinc sulphides (the latter is very scarce) seems to be related with lateral margin of porphyry copper mineralization of the Mircevic creek.

♦ *Native sulphur.*- This type of mineralization is rather frequent in the Dudica ore field. It is a product of solfataric activity at the different levels of ore mineralization. The largest concentration of native sulphur is known at the highest topographic level of the ore field.

The occurrences of native sulphur are more of genetic rather than economic interest. During 1917 about 20 t of native sulphur was mined out.

Native sulphur occurs along the faults, in the form of lenses and pods. The largest occurrence is known near Karaula Dudica.

♦ *Jasperoid type of mineralization.*- The hydrothermal quartz masses formed by replacement of carbonates (limestone, marble) in the southern part of the ore field and located above the enargite mineralization may be of interest for epithermal gold mineralization. The same mineralization may be hosted by highly silicified andesites, when quartz replaced phenocrysts under conditions of high sulphidation processes.

SKARN

HYDROTHERMAL

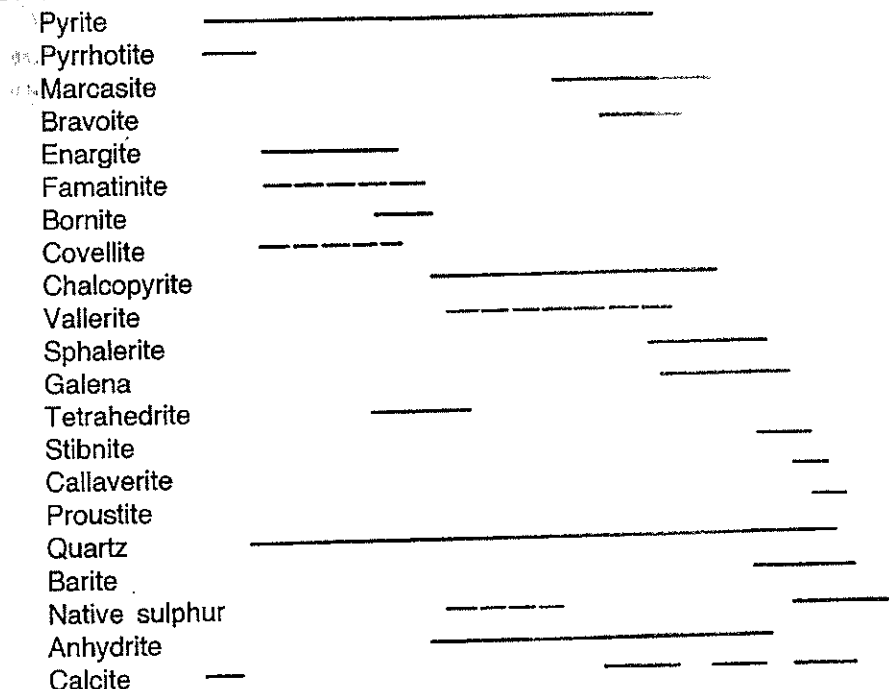


Fig.77. Paragenetic sequence of primary minerals in the Dudica ore field

Сл.77. Парагенетска серија на примарните минерали во рудното поле Дудица

So far, this environment was not investigated for gold mineralization. There are some information that jasperoids formed in marble in the Sarenka creek contain 7.2 g/t gold (One sample of the outcrop); a sample taken from jasperoids in marble at the path between the mine camp and Karaula-Dudica did show 13.4 g/t (Ivanov, 1957 - unpublished). Of course, these values are not the average, but they indicate the possibility gold mineralization to be formed.

The ore-bearing zone of Mircevic River is approximately 2 km long and 500 to 700 m wide.

Mineral sequence.- Deposition of individual minerals and mineral associations took place within several phases. The skarn minerals are the earliest products of deposition, followed up by pyrite (i), enargite, famatinite and covellite and traces of native gold. Chacopyrite and pyrite (ii) are younger. Minor vallerite occurs as exsolution in chacopyrite. Native gold, callaverite formed in the epithermal environment. Minor tetrahedrite is in close relation with enargite, pyrite

and covellite association. A preliminary pattern of succession of mineral deposition is shown in Fig. 77.

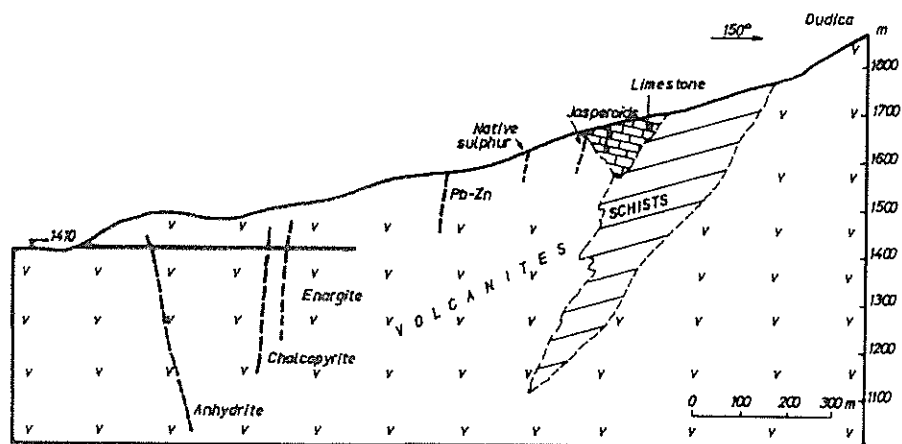


Fig. 78. Vertical extension of individual ore minerals in the Dudica ore field (schematic only)

Сл. 78. Верикално распространување на поедините рудни минерали во рудното поле Дудица (шематски)

Enargite dominates between 1250 and 1650 m levels (present topographic height), while chalcopyrite extends mostly between 1400 and 700 m topographic level (altitude). Fig. 78 displays a tentative pattern of vertical distribution of the most significant minerals of the Dudica ore field.

Zoning. - The distribution of mineral association displays a zonal pattern, both vertical and horizontal one. In the central part of the ore field copper mineralization is dominant (enargite veins, chalcopryite stockwork-disseminated mineralization in the deeper parts) surrounded by Pb-Zn sulphides, and native sulphur.

The vertical zoning is characterized by jasperoid mineralization or highly silicified volcanic rocks altered under influence of very acid solutions at the top of mineralized system, sporadically native sulphur. In the middle of the hydrothermal mineralized system enargite, covellite, pyrite association is developed, overlying the porphyry copper (?) mineralization of chalcopyrite-pyrite association.

Conclusion. - Although investigations in the Dudica district have been carried out, with some interruptions, for over 50 years, and numerous adits and diamond drill holes have been made, the mineral potential of this part of Kozuf has not been defined. This includes, first of all, the possibility of development of economically significant epithermal gold concentrations.

Investigations and studies carried out so far have not determined economic copper concentrations, whereas investigations for gold mineralization have not been carried out. The core from diamond bore holes were analyzed for copper but samples have not been analyzed for gold and silver.

The possibility of formation and concentration of gold is indicated by individual analyses, the type of alteration and the presence of high sulphidation system. This uncertainty and a complete definition of the Dudica ore field are expected to be resolved by future exploration.

Translated by *Vangel Karagunov*

В О В Е Д

Кожуфската магматско-металогенетска област е формирана во пограничниот простор помеѓу Република Македонија и Грција. На територијата на Грција оваа област се нарекува Ворас, меѓутоа ако би сакале да дадеме поцелосен наслов на оваа магматско-металогенетска област во тој случај тој би можел да биде " магматско-металогенетска област Кожуф-Аридеа ".

Во оваа Монографија се прикажани, синтетизирано, резултатите од досегашните истражувања кои се изведувани на територијата на Република Македонија. Степенот на испитаноста и истраженоста на делот од оваа магматско-металогенетска област кој се наоѓа во соседна Грција е многу низок, посебно во доменот на рудните минерализации, (направени се подетални испитувања кои се однесуваат на магматскиот комплекс на Планината Ворас).

Монографијата е исто така конципирана да ги опфати деталните испитувања на петролошките карактеристики на магматскиот комплекс на Кожуф, кои се извршени од страна на Благо Боев, и регионалните карактеристики на металогенијата на Кожуфската област како составен дел на покрупните металогенетски единици во Југоисточна Европа. Посебен акцент во Монографијата е даден на геохемиско-металогенетските особености на наоѓалиштето Алшар, кое припаѓа во оваа магматско-металогенетска област и кое покажува низа специфични особини, минералоски, геохемиски и металогенетски, кои го чинат уникатно во светот.

Имајќи го во предвид фактот дека степенот на истраженоста на наоѓалиштето Алшар сеуште не го достигнува саканото ниво, презентираниите резултати можат да се сметат само за пелиминарни. Понатамошните детални и систематски испитувања на оваа наоѓалиште се во тек.

Прикажаната Монографија представува реализација на еден повеќе годишен научен проект кој го финасира Министерството за наука на Република Македонија.

ГЕОЛОГИЈА НА КОЖУФСКАТА ОБЛАСТ

Геолошки гледано Кожуфската област е изградена од неколку геолошки формации кои се распоредени во неколку стратиграфски комплекси и тоа (Сл. 1) :

- комплекс на прекамбриски метаморфни карпи
- комплекс на палеозојски метаморфни карпи
- комплекс на тријаско-јурски седиментни карпи
- комплекс на горно-кредни седиментни карпи
- комплекс на горно еоценски седименти
- комплекс на плиоценски седименти и пирокластички и
- комплекс на квартарни седименти

Исто така во геолошката градба влегуваат и магматски карпи кои се представени со :

- комплекс на метаморфисани риолити и пирокластички
- комплекс на серпентинизирани ултрабазични карпи
- комплекс на базични магматски карпи
- комплекс на вулкански карпи

Комплексот на прекамбриските метаморфни карпи е представен со албитски гнајсеви и мермери во подрачјето на метаморфниот блок на Мала Рупа, во источниот дел на Кожуфската област а во западниот дел, на планината Козјак, овој комплекс е представен со гнајсеви и микашисти во тектонскиот блок на Елен Шупе.

Во тектонски издигнатиот блок на Мала Рупа, западно од село Конско, се наоѓаат гнајсеви и мермери за кои се смета дека имаат прекамбриска старост (Т.Ракичевиќ, Ј. Пенџерковски, 1970), додека J.Mersie (1973) за овие метаморфни карпи наведува дека имаат мезозојска старост, односно, тријаска.

Гнајсевите се наоѓаат во долните делови од комплексот а мермерите во горните делови. Во најдолните делови гнајсевите по состав се албитски и имаат нагласена порфиробластична структура, а во горните делови имаат амфиболско-биотитски состав со присуство на леќи од лискунски шкрилци и циполини. Покрај албитот тие во својот состав имаат и калиски фелдспат-микроклин. Од боените минерали се присутни, покрај амфиболот и биотитот, уште хлорит и лискун кој е представен со фенгит.

Мермерите се средно до крупнозрнести карпи изградени во основа од калцит. Лежат директно преку гнајсевите, со постепен преод кон циполини и калкшисти, така што заедно со гнајсевите представуваат еден метаморфен комплекс. Дебелината на хоризонтот на мермерите се проценува на околу 600 метри, а дебелината на хоризонтот на гнајсевите на околу 1000 до 1500 метри.

Освен овие метаморфни карпи од прекамбриска старост (?) кои се представени со блокот Мала Рупа во западниот ободен дел на Вардарската зона со Пелагонот (Козјак Планина) имаме уште еден блок на метаморфни карпи кои по состав се различни но по степен на метаморфизам се слични со блокот Мала Рупа, тоа е метаморфниот блок на Елен Шупе. Овој блок е во основа изграден од гнајсеви и микашисти и по својот состав одговара на долните делови на метаморфниот комплекс на Пелагонот.

Комплексот на палеозојските метаморфни карпи за разлика од прекамбриските гнајсеви и мермери е со помал степен на метаморфизам. Овој комплекс на метаморфни карпи лежи конкордантно преку мермерите од прекамбриска старост. Палеозојските метаморфни карпи најмногу се застапени на Аџибарица, помеѓу Кечи Кај и Гладница, Јеловарник и Порта, и тоа со хоризонт на филити, хоризонт на филитични шкрилци и циполини, потоа хоризонт на кварцпорфири, филити, аргилошисти и метапесочници со прослојци од мермери и на крајот со хоризонт на кварцити, кварцни шкрилци и метадијабази.

Во хоризонтот на филитите се наоѓаат и серицитски шкрилци, епидотски шкрилци, циполини и мермери и метаморфисани кварц порфири. Испробиени се со кварцни жили (Аџибарица, помеѓу Кечи Кај и Гладница). Во серијата на серицитските шкрилци се споменуваат и графитични шкрилци. Дебелината на овој хоризонт е оценета на околу 750 метри. Овој хоризонт е најмногу застапен на Аџибарица, Јеловарник и Порта, во изворишните делови на реката Дошница.

Во хоризонтот на циполини и филитични шкрилци, хоризонтално и вертикално се сменуваат циполини и мермери со филитични шкрилци. Се распространети на подрачјето западно од Флора, Алчак, Урса и Јеловарник во правец на реката Дошница.

Во филитите, односно, преку нив лежат шкрилести кварц порфири кои се издвоени како посебен хоризонт. Имаат микро порфиробластична структура, изградени се од серицитизирани и

каолинизирани фелдспати кои покажуваат албитски состав. Исто така содржат калиски фелдспат, кварц, епидот и хлорит.

Хоризонтот на кварцити и метапесочници е утврден во Боулска Река кај Дина, Калуѓерица и Ушевица. Во овој хоризонт се наоѓаат и метадијабази, во кои има присуство и на сулфидни минерализации.

Староста на оваа серија на палеозојски метаморфни карпи по Т. Ракичевиќ и Ј. Пенџерковски (1970) е старо палеозојска. J. Mersie (1973) староста на оваа серија или серијата Порта ја одредува како јурска на база на степенот на метаморфизмот и врз база на тоа дека лежи конкордантно преку серијата на Мала Рупа - Тзена, за која веќе споменавме дека ја одредува како тријаска.

Преку хоризонтот на филитите, аргилошистите и метапесочниците со прослојци од мермери, во горниот тек на реката Дошница лежат горно кредни варовници.

Комплексот на тријаско-јурските седиментни карпи е издвоен кај село Ума во две фации (Т.Ракичевиќ и Ј.Пенџерковски, 1970) :

- ♦ фација на разнобојни глинести шкрилци со интеркалации на варовници
- ♦ фација на варовници и доломитски варовници од тријаска старост.

Јурата е представена со фација на плочести и банковити варовници и фација на песочници и глинести шкрилци, кварцити и рожњаци во локалитетите на Две Уши, Флора и Јеловарник.

Овие карпи во долината на Боулска река се покриени со дебеле серија од пирокластични карпи и туфови.

Комплексот на горно кредни седиментни карпи е представен со серија на песочници и конгломерати што одговараат на барем и алб и со серија на варовници од туронска старост.

Серијата на варовниците е застапена во локалитетите на Чардак, Дудица и Гладница како и во локалитетите на Ржаново и Студена Вода каде овие седиментни стени ја чинат повлатата на никлоносно-железните руди. Банковитите варовници во долните делови имаат лапоровит состав и во нив има остатоци од фауна и тоа *Nerinea olisoronensis* cf. *ortusa*, *O.Turonica*, за кои В.Темкова (1962) смета дека имаат туронска старост. По З.Максимовиќ (1981) горната

стратиграфска граница е означена со транзгресијата на алб-ценоман и ценоман, кога кората на трошењето во најголем дел била разорена и преталожена како оолитски седиментни руди на железо и боксити.

Во рамките на Кожуфската област големо пространство завземаат и масивните варовници, посебно во реонот на Чардак, Дудица и Гладница, каде што транзгресивно лежат преку палеозојските карпи. Варовниците се доста издробени и карстифицирани, имаат дебелина од околу 400 до 600 метри и таа представува најголема дебелина на сенонски варовници во Македонија. Во нив се утврдени слабо сочувани рудисти и на база на нив староста на овие варовници е одредена како сенонска. Поради големата испуканост и карстифицираност тие представуваат колектори на вода и во нив се наоѓаат јаките извори на Стара Река и Жарница. Во реонот на Дудица варовниците се интензивно хидротермално променети и испробиени се со млади субвулкански карпи.

Комплексот на горно еоценски седименти е представен со базални конгломерати преку кои лежат флишни седименти. Базалните конгломерати кај с.Куманичево, Драгожел, Горниково и Барово претежно се изградени од лапоровити и варовнички валутоци. Во конгломератите помеѓу Крњево и Барово доминираат валутоци од габрови, дијабази и варовници. Конгломератите наизменично се сменуваат со песочници и лапоровити варовници, односно, лапорци. Дебелината на горно еоценските седименти кај село Барово и село Крњево изнесува околу 800 метри.

Комплексот на плиоценските седиментни карпи и пирокластички е широко распространет во Кожуфската област.

Во основа плиоценските езерски седименти се изградени од грубокластични седименти кои лежат преку подлогата на карпи од разни геолошки формации. Тие лежат преку седиментите на горен еоцен помеѓу с. Барово и с. Крњево. Тука плиоценските седименти се представени со грубозрнести конгломерати и глиновито песковити седименти (помеѓу село Долна Бошава и Крњево)

Во подлогата на туфовите кај село Горна Бошава, во долината на реката Ништаица, над село Чемерско се утврдени и чакалести седименти. Преку серијата на конгломератите кај село Крњево се наоѓаат пескови и глиновити пескови со прослојци од песковити глини,

односно, глиновити седименти а преку нив се наоѓаат глиновито карбонатни карпи.

Кај село Барово се појавуваат лапорци преку кои лежат глиновито песковити и глиновито карбонатни седименти со многу фосилни остатоци (коски и фауна од цицачи) Последните скелети од оваа фауна (мастодонти) се најдени во најгорниот ниво на кластичните езерски седименти, во дијатомејската земја непосредно испод вулканските седименти-туфовите кај " Штукови Ораи " над село Барово (Р.Гаревски, 1960). Староста на овие седименти на основа на најдената фауна е одредена како долен дел на горен Плиоцен (Н.Измајлов, 1960).

В. Радовановиќ (1930) староста на овие седименти ја одредува како понт.

Во јужните делови на басенот, плиоценските кластични седименти завршуваат со бигровита плоча и тие лежат непосредно под пирокластичните седименти (над с. Боула).

Пирокластичните седиментни карпи ги прекриваат плиоценските езерски седименти во јужните делови на басенот, кај Витачево и Гатеново. Тие во најјужните делови се наоѓаат преку карпите на северните падини на Кожуф Планина и практично се протегаат од Македонско-Грчката граница , јужно од село Мрежичко, па на север доаѓаат до непосредна близина на Кавадарци и до Долни Дисан, јужно од Неготино, а на исток последните туфови и конгломерати се сретнуваат кај село Радња. Дебелината на вулканските седименти изнесува од неколку метри па до неколку стотици метри.

Во непосредна близина на Моклишкиот манастир, во долината на реката Луда Мара, преку кластичните езерски седименти представени со карбонатно глиновити материјали, се наоѓа хоризонт на агломеративни туфови преку кои лежи хоризонт на финозрнести вулкански пепели и вулкански стакла. Завршниот хоризонт од вулканските седименти се состои од бречовидни добро врзани вулкански туфови-пирокластични. Најголеми блокови од вулкански карпи се констатирани на северните падини на Кожуф Планина, непосредно под вулканските кратери и купи (над село Радња, над Бара, кај Гладница, Аметкова Глава и над село Конопиште).

Комплекс на квартарни седименти: позначајни квартарни терасни наслаги во поголеми количини се наоѓаат на десната страна на Конска река. Тука дебелината на овие наслаги изнесува 20 до 30 метри. Тоа се грубозрнести седименти со заоблени фрагменти, претежно изградени од

гнајсеви, мермери и кварц кои потекнуваат од кристалестите карпи на Мала Рупа и Кечи Кај. Овие терасни седименти во античко време биле целосно преработени-испрани на злато, што денеска е многу јасно видливо на терен.

Во долината на реката Дошница не се приметени поголеми терасни наслаги, поради стрмните страни на реката. Постојат современи терасни наслаги во нивото на реката. Во поедини делови, а посебно во долниот тек на реката на излезот од клисурастиот дел под село Дрен има трагови на испирани речни тераси.

Квартарни бигровити седименти се наоѓаат кај село Серменин на простор од околу 200 до 300 метри со дебелина од 20 метри. Тие се наоѓаат на устието на река Белица во Серменинска река. Слични бигрови се наоѓаат и во Боулска река кај месноста Дина.

Реката Бошава со своите притоки претежно носи нанос од вулкански карпи, бидејќи во горниот и средниот тек таа проаѓа низ вулкански седиментни наслаги.

Преку вулканските седименти на Витачево се наоѓаат делувијални грубокластични седименти, во кои на места се утврдени преталожени вулкански стакла и пепели познати како пемза и пумицит, како и преталожени агломеративни туфови видливи на патот Мрежичко-Кавадарци.

Комплексот на метаморфисани риолити и кварцпорфири се наоѓа во палеозојските шкрилци, односно, јурските метаседименти J.Mersie (1973) на Адибарица и кај Гладница. На основа на нашите сознанија тие се интерстратифицирани во хоризонтот на филитите кој условно е одреден како палеозојски, без стратиграфски докази. Исто така утврдени се кварцпорфири и кај Бел Камен и Две Уши во близината на село Конско и Дудица.

Кварцпорфирите се сиво бели до зеленкасти карпи и представуваат метаморфисани магматски карпи, односно, риолити и пирокластични кои се веројатно истовремено стварани со седиментните карпи кои ги дале филитите. Вакви карпи се утврдени и на терените на соседна Грција, кај местото Кастанери, јужно од село Ума и по податоците на J.Mersie (1973) тие имаат горно јурска старост. Т.Ракичевиќ и Ј.Пенџерковски (1970) овие карпи ги одредуваат како старо палеозојски.

Комплексот на серпентинизирани ултрабазични карпи се наоѓа на линијата Студена Вода-Ржаново-Куманичево, која воедно представува и тектонска структура долж која серпентинитите заедно со јурските и

горно кредните метаседименти се навлечени преку палеозојските и тријаските метаморфни карпи.

На серпентинитите од зоната Ржаново-Студена Вода се формирани латеритските наоѓалишта на никлоносно железо кои заедно со седиментите на повлатата се динамо метаморфисани во условите на пренит пумпелитската фација па до фацијата на зелените шкрилци (Б.Боев, 1982).

Поголема маса на серпентинизирани ултрабазични карпи се наоѓа во Мрежичка река над село Мрежичко, а исто така серпентинитски маси се наоѓаат и во непосредна близина на Алшар.

Серпентинитите во непосредната близина на Мрежичко па и пошироко се силно тектонизирани така да во некои делови тие поминуваат во серпентински или талкни шкрилци.

Релативно големи маси на серпентинизирани ултрабазични карпи се наоѓаат на тектонската линија Ржаново-Студена Вода. Во оваа зона на база на деталните петролошки испитувања се одредени следните типови на карпи : дунити и харзбургити. Овие карпи се скоро потполно претворени во серпентинити така да само на некои места можат да се забележат остатоци од свежи ултрабазични карпи. Во оваа зона исто така се констатирани и габро пегматити и родингити.

Комплексот на базични магматски карпи е представен со габро дијабазниот комплекс кој ги изградува источните и северо источните делови на Кожуфската област. Во овој комплекс на магматски карпи доминираат : габрови, дијабази и спилити. Во граничните делови помеѓу интрузивните базични карпи-габровите и изливните карпи-спилитите се наоѓаат помали пробои на леуократни гранитни карпи кои по состав се кварцмондонитски, како што е примерот на Горничет, а кај Смоквица и Давидово и Дрен во базичните карпи се наоѓаат и жици на гранитпорфири.

Кварцдиорити и гранодиорити се наоѓаат во северо западниот дел на габро дијабазниот комплекс, кај село Боула и село Радња и кај Милован во долината на реката Дошница. Кај село Радња се наоѓаат и помали пегматитски жици кои ги сечат кварцдиоритите, односно, гранодиоритите.

М.Тајдер (1939) извршил детални петролошки истражувања на габровите од овој комплекс и ги утврдил главните типови во нив: верлит, троктолит, оливински габро, габро-еукрит, уралитски габро, диорит и кварцдиорит, базалти и дијабази.

Најисточните делови на габро дијабазниот комплекс, од двете страни на реката Вардар (од Демир Капија до Удово) па и понатаму до Гевгелија, се представени со дијабази, спилити и кератофири. Меѓу овие карпи количински доминираат спилитите.

Карамата (1973) ги дава основните генетски предпоставки кои се однесуваат на габро дијабазниот комплекс. Тој зборува дека габро дијабазниот комплекс Дрен - Боула е резултат на повеќе фазните изливања на поголеми количини на базалтоидна магма, при што најнапред со образувале дијабазно спилитските партии. Покасно покренатите нови магматски маси биле претежно втиснувани испод дијабазната кора, а само во ретки случаи ја пробивале и притоа се формирале нови дијабазно спилитски изливи. Втиснуваните магматски маси делумно се диференцирале, но како резултат на тектонските процеси и новите пулсации на магма диференцијацијата е прекинувана и пореметувана.

СТРУКТУРНИ И ВУЛКАНОЛОШКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА КОЖУФСКАТА ОБЛАСТ

Кожуфската област представува еден голем вулкански комплекс кој се наоѓа на јужниот дел од Македонија и е развиен на пределот на планинскиот масив на Кожуф.

Во геотектонската реонизација на овој дел на Балканскиот полуостров овој комплекс влегува во просторот на Вардарската зона.

Кожуфската област во груби црти, на исток е ограничена со раседната зона која представува и западна граница на габро дијабазниот офиолитски масив Демир Капија - Гевгелија, а на запад е ограничен со раседната структура која го издвојува Пелагонискиот масив од Вардарската зона.

Локализацијата на овој вулкански комплекс на трансферзалната зона Кожуф-Кукуш (М.Арсовски, Т.Иванов, 1977) со пресекот на Вардарската зона, укажува на вулканизам од централен тип, активиран на тектонскиот јазал формиран со реактивираниите регионални раседни структури од Варадарски правец (СЗ-ЈИ до С-Ј) и ново формираната раседна структура Кожуф-Кукуш (И-З) во неотектонскиот период. На овој тип на вулканизам укажуваат и прстенастите структури карактеристични за подрачјето на овој комплекс.

Со анализата на сателитските сканограми, аерофотограмите и геолошките податоци добиени со теренски истражувања е изработена шематизирана морфоструктурна карта на подрачјето на Кожуф во мерка од 1 : 250 000 (Сл. 2). На оваа карта доминантно се истакнуваат неотектонските раседни структури кои се групираат во три системи и тоа :

Систем на раседи од Вардарски правец, тоа се реактивирани раседни структури од кои системот СЗ-ЈИ е најстар, додека раседните структури со ориентација С-Ј представуваат нешто помлади системи. Вдолж оваа група на раседи се лоцирани продуктите на почетната и главната фаза на вулканската активност. Вдолж раседниот систем С-Ј се манифестира и интензивната хидротермална активност, на подрачјето на Дудица и Алшар, со која се зафатени продуктите на почетната вулканска активност.

Систем на раседи со правец СИ-ЈЗ до И-З, овој систем на раседи е релативно помлад систем од Вардарскиот и вдолж него се манифестира и рецентната сеизмичка активност. На пресекот на овој систем на раседи со ситемот на раседи од Вардарски правец се манифестира помладата и завршната вулканска активност во рамките на Кожуфската област.

Прстенести структури, представени се со неколку морфолошки маркантни негативни структурни облици, јасно видливи на сканограмите, и со една позитивна структура во подрачјето на Дудица.

Просторот на најмаркантната негативна прстенеста структура (структурата Васов Град-Мрежичко-Топли Дол-Рожден-Алшар) е изградена главно од вулкански материјал, но со неа се опфатени и седиментните материјали од плиоцен а и постарите комплекси (тријас, кредда). Таквиот состав на овој структурен облик, концентричниот изглед како и радиалниот распоред на интерната руптурна тектоника, типот на дренажната мрежа, укажува на тоа дека оваа крупна прстенеста структура представува колапс калдера.

Позитивната прстенеста структура на Дудица на сканограмите нее видлива, меѓутоа со теренските испитувања и со анализата на типот на дренажната мрежа таа јасно се одредува. Најверојатно е дека во подрачјето на оваа позитивна структура, односно, структурата на Стара Мирчевица почнува и самата вулканска активност. Продуктите од почетната вулканска активност се хидротермално променети и покриени со продуктите на покасната и завршната вулканска активност.

Почетоците на вулканската активност во рамките на Кожуфската област се во миоцен, односно, имаат изотопска старост од 12.1 милион години (Troesh and Frantz, 1994).

Вулканолошките карактеристики на Кожуфската област се решаваани преку обемните теренски истражувања како и со деталната анализа на авиот фото снимките. Во рамките на Кожуфската област се регистрирани феномени на вулканска активност, представени со вулкански некови, односно, замрзнати доводни канали, голема количина на пирокластични материјали како и феномени на поствулканска активност. Сливови на лави, како и развојот на типични вулкански купи не се забележани, а тоа е последица пред се на карактерот на самата магматска активност како и на карактеристиките на магмата која во завршните фази на диференцијацијата ги дала вулканските карпи на Кожуф Планина.

Кај оваа магматска активност се работи за интермедијарна, на места до кисела, магма која се одликува со тоа што е слабо подвижна и релативно богата со лесно испарливи компоненти. Ваквите карактеристики доведуваат до тоа да таа брзо ги зачепува доводните вулкански канали, а како резултат на тоа и до појава на голема експлозивна фаза во работата на овие вулкани. Постоењето на голема експлозивна фаза во работата на овие вулкани се потврдува и со големото присуство на пирокластични и епикластични материјали представени со лакустриски туфови, конгломерати, вулкански стакла и пепели. Релативно големата количина на бор и флуор во вулканските карпи на Кожуф, недвосмислено укажува на постоењето на голема еманациска фаза во развојот на овој вулканизам.

За подобро да ги согледаме вулканолошките карактеристики на овој вулканизам подетално ќе ги прикажеме некои карактеристични геолошки профили низ продуктите на вулканската активност.

Геолошки профил Катуниште, се наоѓа најдалеку од центрите на вулканската активност, во ободните делови на тиквешката котлина (во околината на Кавадарци) па се до висорамнината Витачево.

Тргнувајќи од долината на река Луда Мара (Сл.3) кон висорамнината Витачево минуваме низ езерски неогени седименти во кои нема вулкански материјали, представени се со песоци и песковите глини а во најгорните делови и со карбонатни односно, варовнички партии.

Неогените езерски седименти, во кои нема присуство на вулкански материјали, завршуваат на кота од околу 470 метри, а преку овие седименти доаѓаат епикластични седименти и епикластични карпи

представени со конгломерати. Фрагментите во конгломератите се заоблени и делумно се добро сортирани, а представени се со вулкански карпи кои по состав одговаар на латити и кварцлатити.

Преку серијата на епикластичните конгломерати доаѓа серија на лакустриски депониран туф со присуство на пемза. Во оваа серија се забележува добро изразена стратификација. Пемзата представува преталожен материјал а епикластите се заоблени и делумно сортирани. Преку нив доаѓа серија на лакустриски депониран туф со присуство на епикласти чија големина е во интервалот од 2 мм па до 64 мм. Во нив стратификацијата е јасно изразена. Епикластите се представени со фрагменти од вулкански карпи. Преку оваа серија доаѓа серија на лакустриски депониран туф кој по боја е бел и во кој стратификацијата е јасно изразена.

Непосредно пред да се излезе на висорамнината Витачево, започнува хоризонт на конгломератични туфови во кои епикластите се представени со крупни фрагменти од вулкански карпи. Епикластите не се сортирани по големина и не се заоблени.

На база на општите геолошки карактеристики на материјалот можеме да заклучиме дека тој е депониран во водена средина и дека во него имаме изразени феномени на преталожување кои се резултат на големата одалеченост на овој профил од центрите на вулканската активност.

Геолошки профил Парнапеш-Витачево, се наоѓа во непосредна близина на центрите на вулканската активност. Тргнувајќи од долината на реката Парнапеш (Сл.4) према висорамнината Витачево минуваме низ неогени езерски седименти во кои нема присуство на вулкански материјал, представени се со песоци, песковити глини и во најгорните делови со варовници.

Неогените седименти завршуваат на надморска височина од околу 470 метри. Преку нив доаѓа серијата на лакустриски депониран туф со присуство на епикласти чија величина се наоѓа во интервалот од 2мм па до 64 мм. Епикластите се представени со фрагменти од вулкански материјали. Стратификацијата во оваа серија е јасно изразена.

Преку оваа серија доаѓа серијата на лакустриски депониран туф кој по боја е беличаст, а преку неа доаѓа серијата на конгломератичен туф. Величината на епикластите е најразлична и тие се воглавно незаоблени. Во долните делови на оваа серија стратификацијата е изразена, а во горните делови (преку ниво на 900 метри) стратификацијата не се приметува и серијата задобива карактеристики на пирокластична бреча.

Геолошки профил Барово-Витачево, се наоѓа во непосредна близина на селото Барово. Во однос на центрите на вулканската активност не може да се каже дека е многу близу (Сл.5). Тргувајќи од селото Барово кон висорамнината Витачево минуваме низ неогени езерски седименти, во кои нема присуство на вулкански материјал, представени со глини, песоци и песковити глини а во одредени хоризноти се појавуваат и карбонатни седименти.

Преку нив доаѓа хоризонт на лакустриски депониран туф со присуство на епикласти чија величина е од 2мм па до 64 мм. Во овој хоризонт стратификацијата е јасно изразена а епикластите се делумно заоблени. Преку овој хоризонт доаѓа серија на лакустриски депониран туф кој е по боја бел и со јасно изразена стратификација, а преку тоа доаѓа серија на конгломератичен туф, во кој епикластите се незаоблени и несортирани. Во горните делови на оваа серија се забележува присуство на епикластични бречи.

Геолошки профил Бошава, се наоѓа во непосредна близина на центрите на вулканската активност, во непосредна близина на селото Бошава (Сл.6).

Тргувајќи од селото Бошава минуваме низ серија на неогени езерски седименти, во кои нема присуство на вулкански материјал, представени со песоци, песковити глини а во најгорните делови и со карбонатна травертинска плоча. Преку оваа серија доаѓа серија на лакустриски депониран туф со присуство на епикласти чија величина е најразлична. Стратификацијата во оваа серија е јасно изразена. Во оваа серија во одредени хоризонти има присуство на слоеви од пемза чие порекло е епикластично. Преку тоа доаѓа серија на лакустриски депониран туф и во најгорните делови од профилот имаме присуство на конгломератични туфови во кои нема изразена стратификација и на прв поглед личат на пирокластична бреча. Непостоењето на стратификација во оваа серија е последица на пополнувањето на езерскиот басен а материјалот и понатаму бил донесуван со активноста на буичните текови.

Геолошки профил Студена Вода-Прашник, се наоѓа во непосредна близина на центрите на вулканската активност, односно во непосредна близина на вулканскиот нек на Прашник (Сл.7).

Тргувајќи од локалитетот Студена Вода минуваме низ серпентинити а преку нив наидува еден хоризонт на лакустриски депониран туф со присуство на епикласти чија величина е од 2мм па до 64 мм. Епикластите се представени со фрагменти од вулкански карпи и тие се слабо заоблени. Преку оваа серија доаѓа хоризонт на

лакустриски депониран туф кој по боја е бел, а преку него доаѓа серија на лакустриски депониран туф со присуство на епикласти кои се по величина најразлични. Епикластите се незаоблени и несортирани, а стратификацијата јасно се приметува. Преку оваа серија доаѓа серија на лакустриски депониран туф во кој има присуство на пемза. Во најгорните делови од профилот имаме присуство на блокови од вулкански карпи кои се резултат на ерозијата на вулканските некови, односно, замрзнатите доводни канали.

Имајќи ја во предвид градбата на досега наведените геолошки профили кои минуваат низ вулканогено седиментните вулкански материјали можеме да го заклучиме следното:

1. Поновувањето на поедините серии на епикластични и на пирокластични материјали во рамките на вулканогено седиментната серија на Кожуфската област, може да укаже на повеќекратноста, односно, на повторувањето на вулканската активност.

2. Депонирањето на поголемиот дел од вулканскиот материјал е вршено во водена средина, односно, вршено е сукцесивно пополнување на големото тиквешко езеро.

3. Највисокиот траг на тиквешкото неогено езеро е секако нивото на пенепленот на Витачево, односно, кота 900 метри, вклучувајќи ги во себе и вертикалните движења во последните 5 милиони години.

4. На основа на направената анализа на работата на вулканите може да се заклучи дека тука станува збор за вулкани кои во својот еволутивен развој имаат период на зголемена експлозивна фаза.

Повеќефазната активност на вулканите, односно, повторувањето на вулканската активност е резултат на самите карактеристики на вулканите како и на карактерот на магмата кај овој тип на вулкани. Тука магмата по својот карактер е интермедијарна до кисела, а како резултат на тоа таа е слабо подвижна а истовремено е релативно богата со лесно испарливи компоненти. Малата подвижност на магмата доведува до релативно брзо зачепување на доводните вулкански канали а како резултат на тоа во внатрешноста на вулканските огништа се зголемува концентрацијата на лесно испарливите компоненти. Кога внатрешниот притисок, кој е резултат на зголемената количина на лесно испарливи компоненти, ќе стане многу голем ќе дојде до фаза на разрушување на вулканските купи, односно, ќе дојде до појава на фаза на зголемена експлозивна работа на вулканите. Во оваа фаза на експлозивна активност доаѓа до исфрлање на големи количини на пирокластичен материјал кој се спушта по падините на вулканите во вид на голема вжештена маса на раздробен вулкански материјал и вжештени гасови и пареи. Оваа голема река на вулкански материјал

директно се вливала во тиквешкото езеро и притоа се вршело негово пополнување. Непостоењето на типични, така наречени вулкански бомби, во рамките на вулканогено седиментната серија јасно укажува на тоа дека при оваа вулканска активност немаме појава на големо исфрлање на вулканска лава во воздух, ниту пак феномени на сливање на стопена вулканска лава по падините на вулканите.

Во периодот на разрушувањето на вулканите, односно, во моментот, на нивното отварање доаѓа до појава на експлозија на гасови и притоа се формира силикатна пена која е релативно покисела од останатиот вулкански материјал. Оваа пена или пемза заедно со останатиот пирокластичен материјал е исфрлана од вулканите во воздух и низ падините и притоа е депонирана во приобалните делови на езерото.

Кога лесно испарливите компоненти ќе се ослободат ќе дојде до намалување на внатрешниот притисок, како резултат на разрушувањето на вулканите, тогаш ќе следи намалување на интензитетот на експлозивната активност која во понатамошниот развој на вулканите се повеќе поминува во релативно слаба еманациска фаза, односно, фаза на исфрлање на гасови, пареа и вулканска прашина, за да на крај дојде до потполн прекин на вулканската активност, а како резултат на повторното зачепување на доводните вулкански канали.

Во периодот на слабата еманациска фаза, како и во периодот на прекилот на вулканската активност, доаѓа до појава на ерозија на вулканските форми. Оваа ерозија на вулканските форми се огледа во однесувањето на поголема количина на пирокластичен материјал од падините на вулканите, под влијание на буичните текови, и негово директно депонирање во околното езеро и притоа се формираат разни типови на епикластични седименти.

Во ободните делови на езерото, во подножните делови на вулканите, како резултат на активноста на езерската ерозија доаѓа до ерозија на вулканите и до поголемо засечување на вулканските некови. Овој материјал кој по своите карактеристики ќе биде слабо заоблен и по величина разновиден, ќе биде депониран во приобалните делови на езерото и ќе биде истовремено измешан со материјалите кои се донесуваат од падините на околните вулкани.

Внатре во самото езеро, како резултат на процесите на седиментација, доаѓа до седиментација на примарен пирокластичен материјал кој сега задобива карактеристики на лакустриски депонирани туфови и епикластити. Присуството на пемза во одредени хоризонти на епикластитите јасно укажува на феноменот на нејзиното

преталожување во рамките на преталожувањето на поголемиот дел од примарниот пирокластичен материјал. Прекилот на вулканската активност е одбележан со појавата на дијатомеите во развојот на тиквешкото езеро, кои денеска се представени со хоризонт на дијатомејска земја во рамките на епикластичните материјали.

МАГМАТИЗАМ НА КОЖУФСКАТА ОБЛАСТ

За време на терциерот, од еоцен до плиоцен, гранодиоритските магми на овие терени се втиснувале и се изливале на површината вдолж одредени тектонски зони. Развитокот на овој магматизам бил прикажан прво од страна на М.Илиќ (1962), а потоа подетално од страна на С. Карамата (1962), Карамата и Горѓевиќ (1980). Главните геохемиски особености на овој магматизам се прикажани од страна на С.Карамата (1984) и Антоновиќ и Филиповиќ (1987), а поедини подрачја подетално биле прикажани од страна на Б.Боев (1988), Т.Серафимовски (1991).

Терциерниот магматизам во Динаридите, Вардарската зона и Српско-македонската маса се појавува после затварањето на мезозојскиот океански басен (Карамата 1983). Оваа затварање е последица на приближувањето на Динаридската микро плоча и Карпато-балканскиот блок со Српско-македонската маса и покасната колизија помеѓу тие континентални сегменти (Димитриевиќ, 1974; Карамата, 1975, 1981). Процесот врзан со субдукцијата во текот на средна и горна јура бил пратен со калко-алкален магматизам во текот на средна и горна креда.

Понатамошната континентална колизија доведува до задебелување на континенталната кора и нејзино втиснување во горната обвивка, но и до изостатски издигнувања. Дисконтинуираната компресија доведувала до периодично топење на корените делови на континенталната кора со помлку или повеќе примеси на материјал од горната обвивка (Кнежевиќ и др., 1989). Овие пулсации и тектоно-магматски активизации се случиле повеќе пати во олигоцен, миоцен и плиоцен (Томсон и др. 1982).

Магматите се распространети во издвоени подрачја, обично во средишните делови на сводесто-куполните структури и во целина гледано градат вулcano-плутонски појаси. Овие карпи формирани од гранодиоритски во најширок смисол, кварцидиоритски до кварцмондонитски магми, градат интрузивни тела со различни димензии и многу големи до мали вулкански комплекси. Типовите на карпи кои се наоѓаат на површината се резултат на издигнувањата на

поедините тектонски блокови и интензитетот на ерозијата. Сепак сите комплекси можат да бидат сватени како вулканско-плутонски комплекси, кај кои понекогаш со ерозијата се откриени длабоките интрузивни делови, а на други места од ерозијата биле зачувани и вулканските комплекси.

Генерално гледано овие карпи се појавуваат во два појаса кои во средишниот дел се спојуваат (на подрачјето на Копаоник) а спрема север и северозапад и југоисток и југ-југоисток се раздвојуваат. Треба да се напомене дека овие два појаса не се врзани за една одредена геолошка единица, се наоѓаат од двете страни на офиолитскиот појас и ги сечат под благ нагиб основните геотектонски единици на Балканскиот полуостров; Динаридите, Вардарската зона и Српско-македонската маса.

ВУЛКАНИЗАМ НА КОЖУФ ПЛАНИНА

На Кожуф и Козјак планина во јужните ободни делови на Тиквешко-Мариовскиот терциерен басен се наоѓаат вулкански стени стварани во плиоцен вдоль попречните тектонски структури на вардарскиот правец на протегање. Вулканската активност се манифестира со појава на многубројни вулкански купи, кои во основа представуваат замрзнати доводни канали и големи маси од пирокластични материјали.

Генерално вулканските купи се распоредени во една зона со исток-североисточно протегање, но најчесто се на тектонските структури, на местата кеде се сечат со постарите структури со северозападно протегање (вардарски правец). Напречните тектонски структури се неотектонски, настанале во плиоценот и се паралелни на северниот обод на Егејската потолина, помеѓу Солун и Кавала. Вулканската активност на Кожуф и Козјак планина се представени со различни типови на вулкански купи и вулканокласти (вулкански бречи и конгломерати и туфови). Вулканокластите се наоѓаат во вид на седиментни наслаги во јужните делови на Тиквешко-Мариовскиот терциерен басен, каде ги изградуваат најгорните делови на седиментите. Дебелината на вулканокластитите наместа достигнува и 200-300 метри.

Вулканските стени се представени со: алкални базалти (мали тела), кварцалатити (деленити), андезито-латити (трахиандезити),

преодни латити-кварцлатити и каварцлатити-латити (деленито-латити), потоа од латити, трахити, трахириолити и риолити.

Вулканските стени од Кожуф и Козјак планина имаат најголема сличност, како врз основа на минералошкиот исто така и врз основа на нивниот хемиски состав, со серијата на вулканските стени од Бучим-Боровдолскиот руден реон, а што е видливо на класификационите ТАС дијаграми. Разлика помеѓу нив постои во времето на создавањето, додека стените од Кожуф и Козјак планина се стварани во плиоцен, стените на Бучим-Боров Дол се стварани во горни олигоцен. Вулканските стени до Кожуф и Козјак се екструзивни (изливни и експлозивни) додека вулканските стени во Бучим-Боров Дол се од вулкански и субвулкански до хипоабисални фацисии, што значи се во поедини делови подлабоко еродирани погорните вулкански делови.

ПЕТРОЛОГИЈА

Алкалните базалти (трахибазалти) се најмалку количински застапени стени на Кожуф планина. Се регистрирани во локалитетот на Бара во изворишниот дел на р. Нисарина. Пошироко во Тиквешкиот басен се констатираны слични стени во ободните делови на котлината кај с. Корешница, Близу Демир Капија, потоа на Карауцуле на патот Неготино-Штип, па кај с. Дебриште близу с. Мрзен Ораовец и кај месноста Габер, северно од с. Бојанчиште (Тајдер, 1940, Боев, 1988).

Табела 1: Хемиски состав на алкалните базалти во рамките на Кожуфската област

	1	2	3
SiO ₂	50.12	50.75	51.20
TiO ₂	0.65	0.58	0.60
Al ₂ O ₃	16.70	15.86	17.80
Fe ₂ O ₃	1.66	1.58	2.01
FeO	2.39	2.12	2.42
MnO	0.07	0.07	0.06
MgO	10.80	10.50	11.20
CaO	4.42	4.70	4.60
Na ₂ O	3.05	3.12	3.25
K ₂ O	3.51	3.45	3.65
P ₂ O ₅	0.33	0.25	0.45
H ₂ O	6.37	6.50	5.72

Базалтот од Бара е темносива до црна стена со порфирска структура. Изградена е од андезин (со 42% An), амфибол, биотит и аугит како фенокристали и криптокристалеста основна маса. Од приложените хемиски анализи (Табела 1) се гледа дека е тоа базична карпа која има SiO_2 во границите од 50.12 па до 51.20% а истовремено има релативно голема содржина на MgO , најголема содржина на магнезиум меѓу вулканските стени на Кожуф, како и знатна количина на алкалии, врз основа на што спаѓа во групата на алкални базалти.

Андезитите се порфирски вулкански карпи констатирани кај Студена Вода, Трештен Камен и Средни Рид (Боев, 1988). Тоа се субвулкански карпи кои имаат наглесена порфирска структура во која фенокристалите се представени со плагиоклас, кој одговара на базичен андезин до кисел лабрадор (околу 50 % An), амфибол, биотит и аугит.

Табела 2: Хемиски состав на андезитите од Кожуфската област

	1	2	3
SiO_2	59.94	59.75	59.20
TiO_2	0.54	0.56	0.60
Al_2O_3	16.30	16.25	16.80
Fe_2O_3	3.97	3.88	3.71
FeO	1.52	1.48	1.50
MnO	0.05	0.06	0.06
MgO	2.00	1.95	2.12
CaO	7.33	5.52	5.60
Na_2O	2.11	2.70	3.10
K_2O	0.83	0.85	0.92
P_2O_5	0.45	0.46	0.45
H_2O	3.60	6.35	5.75

Основната маса на карпата е микро кристалеста, а на места се забележува и витрофирска основа. Хемискиот состав на овие карпи (Табела 2) покажува дека се тоа интермедијарни карпи кои во својот состав имаат од 59.20 до 59.94 % на SiO_2 и дека имаат релативно поголема количина на Na_2O во однос на K_2O , додека содржината на Al_2O_3 се движи во границите од 16.25 до 16.80 %.

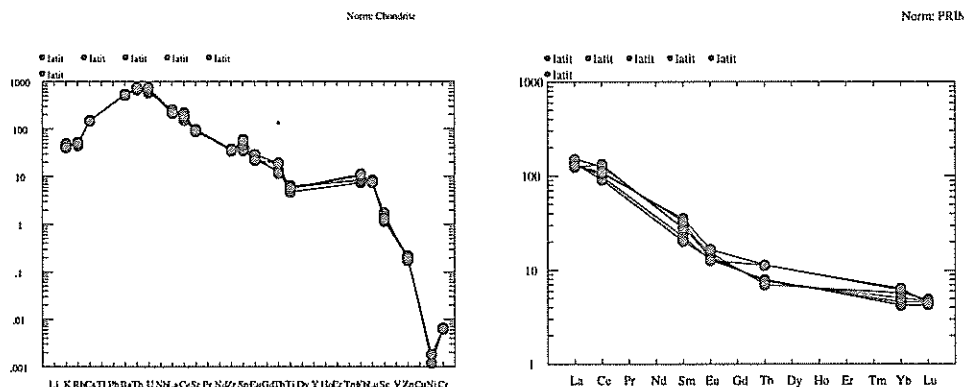
Табела 3: Хемиски состав (во %) на латитите и андезито-латитите и содржина на микроелементите (во ppm)

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	60.86	58.67	59.97	59.68	60.37	60.04
TiO ₂	0.52	0.71	0.62	0.65	0.62	0.62
Al ₂ O ₃	18.20	17.81	17.65	17.38	17.53	17.61
Fe ₂ O ₃	4.64	5.51	4.87	4.97	4.88	4.24
MnO	0.11	0.11	0.09	0.12	0.10	0.07
MgO	1.11	1.50	1.25	2.07	1.18	2.43
CaO	4.10	5.48	4.45	4.58	4.71	5.32
Na ₂ O	4.35	4.05	4.44	4.35	3.83	3.87
K ₂ O	4.75	4.71	4.99	4.76	4.94	4.18
P ₂ O ₅	0.56	0.68	0.73	0.73	0.56	0.16
H ₂ O	0.80	0.78	0.92	0.72	1.28	1.17
Zn	100	80	100	100	90	90
Mo	1	2	1	2	1	1
Ni	20	30	30	20	20	30
Co	20	20	20	20	20	20
Cd	1	1	1	1	1	1
As	13	12	11	10	10	11
Sb	0.9	0.8	0.8	0.9	1	0.9
Se	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1
Sc	10	15	11	12	10	11
Hf	5	6	5	5	5	5
Ta	0.8	0.8	0.7	0.6	0.8	0.9
Th	31	28	29	30	31	31
U	9	8	7	8	9	9
Rb	180	174	154	181	180	174
Zr	210	200	210	210	190	200
Sr	1170	1100	1110	1050	1120	1100
Ba	1760	1800	1850	1750	1850	1800
Cr	25	26	25	26	26	25
W	4	3	4	4	4	3
Cs	41	42	41	42	42	41
La	85	85	95	78	80	81
Ce	157	145	200	210	170	175
Sm	9.1	8.13	11.2	11.1	14.1	13.2
Eu	1.9	2.0	2.1	2.3	2.5	1.9
Tb	0.78	0.75	0.74	0.68	1.11	1.10
Yb	1.85	2.01	2.20	2.50	2.70	2.82
Lu	0.28	0.30	0.31	0.32	0.30	0.29

1. Латит од Добро Поле
2. Латит од Црна Тумба
3. Латит од Добро Поле
4. Латит од Козјак
5. Латит од Козјак
6. Андезито-латит од Бела Вода

Латитите и андезито-латитите од Кожуф и Козјак планина се порфирски вулкански карпи (калко-алкални) изградени од идиоморфни фенокристали на андезин (40-47% An), санидин, амфибол, биотит и пироксен. Основната маса е микрокристалеста и е изградена од микролити на плагиокласи, санидин, биотит и пироксен. Како акцесорни минерали се појавуваат апатит, илменит, рутил, пирит, магнетит. Од приложените хемиски и геохемиски анализи се гледа дека латитите се интермедијарни карпи во кои содржината на SiO_2 се движи во интервалот од 58.67 до 60.86 %, а содржината на Al_2O_3 се движи во интервалот од 17.38 до 18.20 %. Треба да се спомене релативно уедначената количина на главните оксиди на CaO , Na_2O , K_2O што во основа овие карпи ги сврстува во групата на монцонитските карпи, додека содржината на MgO е во границите на 1.11 до 2.43 % што е основна карактеристика на калко-алкалните карпи (Табела 3).

Дистрибуцијата на микроелементите и елементите од групата на ретките земји е прикажана на (Сл. 8). Од прикажаните дијаграми како и од наведените податоци за содржината на микроелементите и ретките земји (Табела 3) се гледа дека во вулканските карпи од типот на латитите имаме нагласена концентрација на инкомпатибилните елементи како што се Rb, Ba, Sr, односно, на така наречените LIL елементи. Исто така од прикажаните дијаграми може да се забележи дека не се забележува нагласен минимум на еуропиумот што од своја страна зборува за процесите на фракционирањето на примарните магми, односно, за карактерот на делумните топења. Многу јасно се забележува дека во овие карпи има релативно обогатување на лесните ретки земји во однос на тешките, а сумата на ретките земи се движи во границата на 280 ppm.



Сл. 8. Дистрибуција на микроелементите и ретките земји во латитите од Кожуфската област

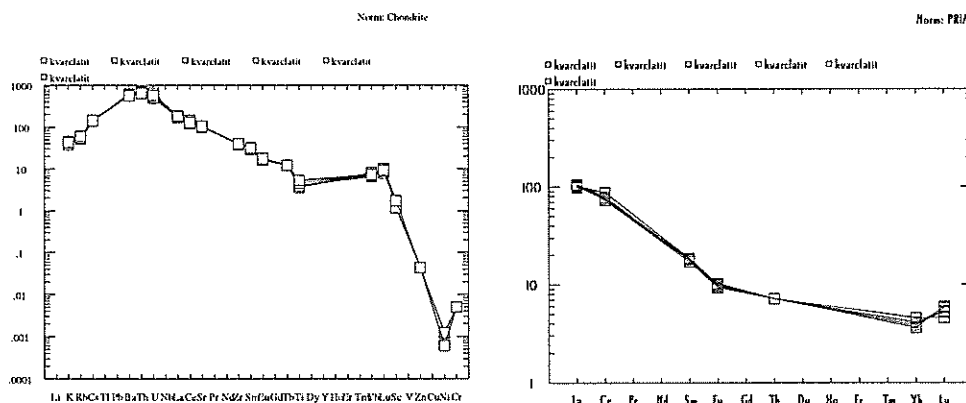
Табела 4: Хемиски состав (во %) на кварцлатитите и содржина на микроелементите (во ppm)

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	64.06	65.81	65.08	63.16	62.72	61.97
TiO ₂	0.39	0.43	0.43	0.57	0.50	0.58
Al ₂ O ₃	17.86	16.72	17.04	16.62	17.84	18.54
Fe ₂ O ₃	3.02	2.90	3.39	4.44	4.12	3.82
MnO	0.03	0.05	0.08	0.09	0.08	0.07
MgO	1.44	0.61	0.47	1.32	0.79	0.52
CaO	3.69	3.12	5.04	4.20	3.64	2.40
Na ₂ O	4.21	4.56	4.34	3.92	4.09	4.74
K ₂ O	4.38	4.12	3.84	4.26	4.77	4.44
P ₂ O ₅	0.19	0.39	0.54	0.50	0.54	0.19
H ₂ O	0.98	1.47	0.47	0.92	0.90	1.28
Zn	20	20	20	20	20	20
Mo	1	1	1	1	1	1
Ni	10	10	20	10	10	10
Co	10	10	10	10	10	10
Cd	1	1	1	1	1	1
As	10	10	10	10	10	10
Sb	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8
Se	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
Sc	15	15	10	15	15	15
Hf	5	5	4	5	5	4
Ta	0.8	0.9	0.6	0.7	0.7	0.7
Th	27	28	28	29	28	27
U	7	8	8	7	6	7
Rb	190	210	200	180	190	210
Zr	220	210	220	220	210	220
Sr	1200	1250	1250	1200	1250	1250
Ba	1950	2000	2100	2100	1950	1900
Cr	20	20	20	20	20	20
W	3	4	4	3	4	5
Cs	40	41	39	39	40	40
La	62	65	66	63	63	67
Ce	140	138	115	120	125	125
Sm	7.3	7.4	6.8	7.1	7.2	7.2
Eu	1.52	1.50	1.38	1.47	1.42	1.54
Tb	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Yb	2.0	1.6	1.7	1.8	1.8	1.8
Lu	0.30	0.39	0.38	0.34	0.34	0.35

Кварцлатитите (деленитите) со преодните вариетети со латитите се најшироко застапени вулкански стени на Кожуф: кај Блатец, Голубец, Миајлово, во пошироката околина на Дудица (Чардак, Шарена и др.), кај Порта, Бела Вода до типски кварцлатити (деленити) кај Момина Чука. Оваа група на вулкански стени ги содржи сите преодни вариетети од латити до кварцлатити и се карактеризира со леуократен тип на вулкански стени со порфирска структура изградени претежно од

фенокристали на андезин (од 38-45 % An) и од санидин. Знатно помалку во мали количини содржат и боени минерали: амфибол, биотит и аугит. Посебно се уочува нешто поголемена содржина на покрупен идиоморфен амфибол во поедините типови кварцлатити-латити кај Бела Вода, Чардак, Голубец и др. и со присуство на повеќе стакло во основната маса, поради што овие стени имаат потемно сива до црна боја. Кварцлатитите се карактеризираат со нешто зголемена содржина на силициум диоксид со приближно подеднаква содржина на оксидите на алкалиите и со помала содржина на калциум оксид одколку содржината на истиот во латитите поради што овие вулкански стени (кварцлатитот од Момина Чука) имаат покисел карактер. (Табела 4).

Вака одредениот состав на кварцлатитите ја сврстува оваа група на карпи во групата на алкално калциските карпи при што како резултат на големата количина на калциум и силициум оксид овие карпи представуваат преодни карпи помеѓу интермедијарните и киселите карпи. Хемискиот состав на овие карпи многу лесно може да се доведе во склад со минералошкиот состав на истите, имено овие карпи во основа се изградени од плагиокласи, калиски фелдспати, амфибол и акцесорни минерали. Треба да се напомене дека ако го земеме предвид само составот на овие карпи кои може да се добие со микроскопски испитувања во тој случај овие карпи би требало да ги одредиме како трахи-андезити, односно, латити. Меѓутоа кога ќе се земе во предвид хемискиот состав веднаш станува јасно дека овие карпи имаат во својот состав околу 14% на нормативен кварц кој како таков се повлекува во основната маса, односот помеѓу плагиокласите и калискиот фелдспат е 60 : 40, станува јасно дека се тоа карпи кои треба да се одредат како кварцлатити.



Сл. 9. Дистрибуција на микроелементите и ретките земји во кварцлатитите од Кожуфската област

Од прикажаните податоци кои се однесуваат на застапеноста на микроелементите и елементите од групата на ретките земји може да се види дека кварцлатитите се обогатени со така наречените LIL елементи, односно со инкомпатибилните елементи. Исто така може да се види дека во овие карпи има и релативно зголемување на содржината на лесните ретки земји додека вкупната количина на ретките земји се движи во границата на околу 240 ppm. Интересно е да се напомене релативно големата содржина на арсен и антимон во овие карпи а секако треба да се спомене и концентрацијата на никелот и кобалтот што од своја страна зборува за карактерост на длабинскиот фундамент во овие подрачја.

На Сл. 9, е прикажана дистрибуцијата на микроелементите и ретките земји во кварцлатитите од Кожуфската област.

Трахитите и трахириолитите се наоѓаат во најзападните делови, кај Кравица во близината на караулата Сокол. Трахитот од Кравица (Арсоит по Тајдер, 1940), се појавува во вид на нек на Грчка територија во непосредна близина на границата. Тоа е порфирска добро искристализирана вулканска стена со минерален состав кој се разликува од претходно опишаните вулкански стени. Изградена е претежно од базичен андезин, алкални фелдспати:

Табела 5: Хемиски состав на трахитите (во %) ,

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	55.82	55.81	55.52	58.39	56.16	60.12
TiO ₂	0.95	0.86	0.92	0.93	0.93	0.55
Al ₂ O ₃	18.41	18.06	18.88	19.17	17.76	17.84
Fe ₂ O ₃	5.11	5.26	5.14	3.95	5.06	3.86
MnO	0.15	0.13	0.16	0.12	0.19	0.09
MgO	1.81	1.61	2.01	0.88	1.70	1.51
CaO	5.81	4.76	4.76	4.37	5.07	4.62
Na ₂ O	4.80	3.53	4.39	5.31	4.38	3.86
K ₂ O	5.74	6.50	6.37	6.10	6.26	5.05
P ₂ O ₅	0.75	0.73	0.57	0.50	0.71	0.36
H ₂ O	1.09	2.26	2.22	1.15	1.38	1.27

1. Трахит од Кравица
2. Трахит од Ано Патерник (Soldatos, 1955)
3. Трахит од Ано Патерник (Soldatos, 1955)
4. Трахит од Грека (Soldatos, 1955)
5. Трахит од Кравица (Soldatos, 1955)
6. Трахит од Капина (Soldatos, 1955)

санидин и анортоклас и како боен минерал се појавува аугит. Трахитите од пошироката околина на Кравица представуваат калко-алкални стени со зголемена количина на алкални оксиди, со знатно повеќе калиски оксид од натриски поради што трахитите имаат изразито калиски карактер (Табела 5). Од хемиските анализи може да се забележи дека постојат и преодни вариетети на стени а кои ние ги нарекуваме трахи-риолити.

Риолитите од околината на Градешница се представени со лавични изливи со перлитска структура. Од хемиските анализи (Табела 6) се гледа дека се тоа најкисели стени, кои се појавуваат западно од планината Козјак во околината на с.Градешница. Тоа се воедно и последни вулкански стени стварани во зоната Кожуф и Козјак планина.

Тие имаат плеистоценска (долно квартарна) старост. Ови карпи во основа имаат риолитски структури, односно, витрофирски структури. Изградени се од стакло во кое се наоѓаат микролити од фелдспати во вид на ситни иглици кои се ориентирани во правец на течењето на лавата. На места можат да се забележат и крупни фенокристали на санидин и плагиоклас така да на места структурата на овие карпи е типично порфирска. Од хемискиот состав на овие карпи може да се забележи дека се тие релативно доста обогатени со силициум диоксид чија количина од друга страна ги сврстува овие карпи во групата на киселите вулкански карпи. Исто така овие карпи се богати со алкалии посебно со калиум, а се сиромашни со калциум оксид и магнезиум оксид.

Табела 6: Хемиски состав на риолитите од Кожуфската област

	1	2	3	4	5	6
SiO₂	72.49	71.32	71.89	73.39	72.89	71.09
TiO₂	0.30	0.30	0.26	0.25	0.28	0.32
Al₂O₃	11.22	12.85	10.20	9.46	9.78	13.30
Fe₂O₃	6.19	4.95	6.61	8.04	8.04	4.13
MnO	0.12	0.12	0.12	0.11	0.15	0.26
MgO	0.14	0.22	0.93	0.37	0.25	0.18
CaO	0.78	0.75	0.55	0.40	0.60	0.71
Na₂O	2.87	3.21	2.15	2.32	2.46	3.24
K₂O	4.83	4.85	3.95	3.84	4.31	4.79
P₂O₅	0.06	0.60	0.08	0.03	0.07	0.03
H₂O	1.08	0.60	3.23	2.18	1.52	1.95

1, 2, 3, 4, 5, 6 - Риолити од Градешница

Рекапитулација на минералниот и хемискиот состав на вулканските карпи од Кожуфската област

Вулканските карпи од Кожуфската област по својот минерален и хемиски состав покажуваат битна заедничка карактеристика, а тоа е големата содржина на фелдспатите и релативно подеднаквиот однос на плагиокласите и калискиот фелдспат хемиски изразен преку високиот процент на калискиот, калцискиот и натрискиот оксид. Количината на калискиот оксид во многу случаи е поголема од количината на натрискиот оксид.

Односот на плагиокласите и калискиот фелдспат не секаде ист па затоа има и појава на преодни типови на карпи од алкалната кон калко-алкалната серија на карпи.

Од друга страна кога во предвид ќе се земе количината на силициум диоксидот имаме појава на низ на преоди од базични, преку интермедијарни па до кисели карпи кои по својот состав одговараат на риолитите. Количината на SiO_2 , исклучувајќи го базалтскиот тип од Бара (50.12 %), се движи во границите од 55.52 % па до околу 69 % и исклучително во некои случаи до 73.39 % на SiO_2 .

Табела 7: Однос на содржината на SiO_2 и нормативниот кварц во вулканските карпи од Кожуфската област

Локалитет	тип на карпа	содр. на SiO_2	Норм. кварц
Бара	базалт	50.12	-
Кравица	арсоит	56.12	-
Црна Тумба	трахит	58.67	-
Добро Поле	латит	60.86	5.73
Бела Вода	андезит-латит	60.04	8.50
Блатец	латит-Q латит	61.77	11.50
Дудица	кварцлатит	61.97	11.90
Момина Чука	кварцлатит	63.68	12.00
Момина Чука	кварцалатит	64.06	13.05
Мавра Петка	трахи-риолит	66.44	16.74
Градешница	риолит	69.06	24.87
Градешница	риолит	73.39	41.26

Треба да се спомене дека во примероците од вулканските карпи од Кожуфската област многу ретко може да се забележи кварц во рамките на фенокристалите. Тој во најголема количина е повлечен во основната маса при што не се забележува под микроскоп туку неговата количина

ја изразуваме како нормативен кварц срачунат на база на хемискиот состав.

Друга битна карактеристика на вулканските карпи од Кожуфскиот комплекс е таа дека тие се одликуваат со голема застапеност на фелдспати и релативно помала количина на боени минерали, посебно пироксен, биотит и амфибол. Може да се каже дека овие карпи имаат салски карактер а што се потврдува и со присуството на преку 70 % нормативни фелдспати кои ја изградуваат карпата. Вкупната количина на салските компоненти се движи дури и до 95 % (фелдспати заедно со кварц). Во табелата 7, е даден однос на содржината на SiO_2 и нормативниот кварц во поедини типови на карпи од одредени локалитети.

Од наведените податоци во Табела 7, може јасно да се забележи дека количината на нормативниот кварц се зголемува одејќи кон карпите кои имаат поголема количина на SiO_2 , односно кон карпите од групата на киселите магматски карпи.

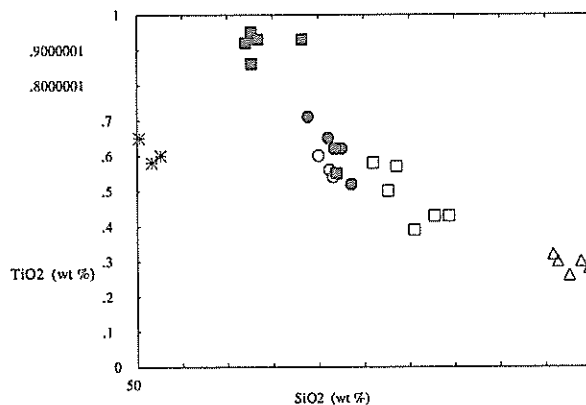
Интересно е да се види односот на фелдспатите по поедни типови на карпи (Табела 8).

Табела 8 : Меѓусебни односи на нормативните фелдспати во вулканските карпи од Кожуфскиот комплекс

Локалност	карпа	нор.фел.	нор.плаг.	нор.К-фел	Pl / K f
Кравица	арсоит	84.5	27.5	57	32 : 67
Дудица	Q латит	80.0	28	52	35 : 65
Тумба	латит	81.0	43	38	53 : 47
М. Чука	Q латит	80.5	46	34	57 : 43
Б.Вода	анд. латит	75.5	44.5	31	59 : 41
Блатец	латит	72.5	46	26.5	63 : 37
Бара	базалт	67	49	18	73 : 27

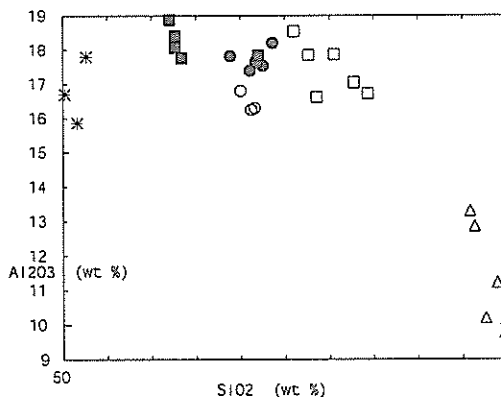
Од податоците кои се прикажани во Табелата 8, може да се констатира дека количината на калискиот фелдспат расте со зголемувањето на вкупната количина на фелдспатите а опаѓа со намалувањето на вкупната количина на фелдспатите. Количината на плагиокласите опаѓа со зголемувањето на вкупната количина на фелдспатите а расте со опаѓањето на вкупната количина на фелдспатите. Овие правилности во однесувањето на фелдспатите се секако импликација на самата генеза на овие карпи, односно, на самата еволуција на примарните магматски растопи.

Од друга страна со зголемување на количината на силициум диоксидот се намалува количината на фемските минерали, односно, карпата задобива се повеќе салски карактер. Промената на поедните компоненти во зависност од промената на содржината на силициум диоксидот е илустрирана во наредните дијаграми.



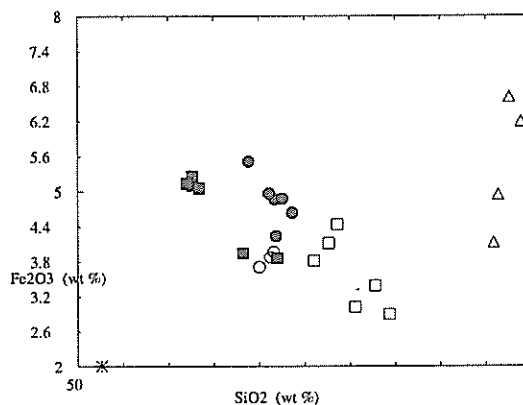
Сл. 10. Корелативен дијаграм помеѓу содржината на SiO_2 и TiO_2 за вулканските карпи од Кожуфската област

Од Сл. 10, може јасно да се забележи нагласениот тренд на опаѓањето на содржината на TiO_2 во зависност од зголемувањето на содржината на SiO_2 , односно, одејќи од карпите кои имаат базичен карактер каде содржината на TiO_2 е поголема, кон карпите кои имаат покисел карактер содржината на TiO_2 константно се намалува. Зголемената количина TiO_2 во базичните членови на оваа серија на вулкански карпи е последица на поголемото присуство на боени минерали во овие карпи.



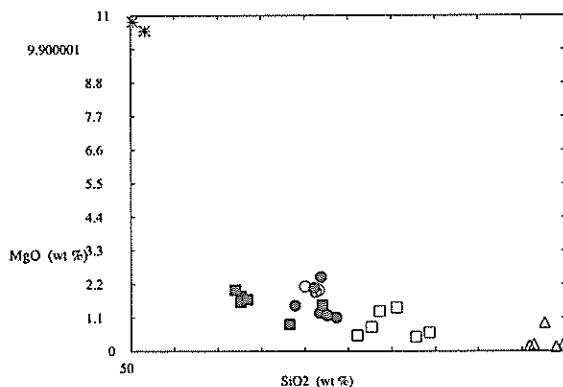
Сл. 11. Корелативен дијаграм помеѓу содржината на SiO_2 и Al_2O_3 за вулканските карпи од Кожуфската област

Од Сл. 11, на која е дадена корелативната зависност помеѓу содржината на SiO_2 и содржината на Al_2O_3 , може да се види дека содржината на Al_2O_3 е ралитвно констатнтна во зависност од промената на содржината на SiO_2 се до карпите кои имаат околу 65 % на SiO_2 , додека во карпите од риолитската група содржината на Al_2O_3 нагло паѓа со зголемувањето на содржината на SiO_2 , што е во основа последица на намалената количина на фелдспати во овие карпи.



Сл. 12. Корелативен дијаграм помеѓу содржината на SiO_2 и Fe_2O_3 за вулканските карпи од Кожуфската област

Од Сл.12, на која е прикажана корелативната зависност помеѓу содржината на SiO_2 и содржината на вкупното железо, може да се види дека не постои некоја нагласена корелативност помеѓу овие две компоненти во вулканските карпи од Кожуф.

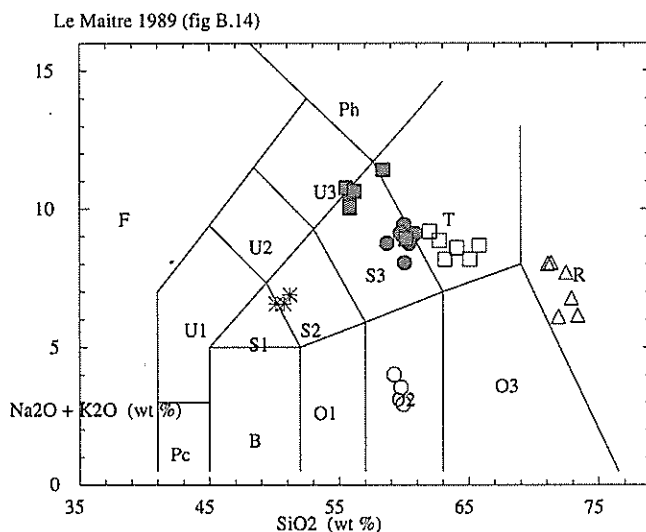


Сл. 13. Корелативен дијаграм помеѓу содржината на SiO_2 и MgO за вулканските карпи од Кожуфската област

Од Сл.13, на која е прикажана корелативната зависност помеѓу SiO_2 и MgO , може да се забележи дека со зголемување на содржината на SiO_2 се намалува содржината на MgO , што е во основа последица на промената на минералниот состав и промената на карактерот на магматскиот растоп за време на процесите на диференцијација.

Класификација на вулканските карпи од Кожуфскиот комплекс

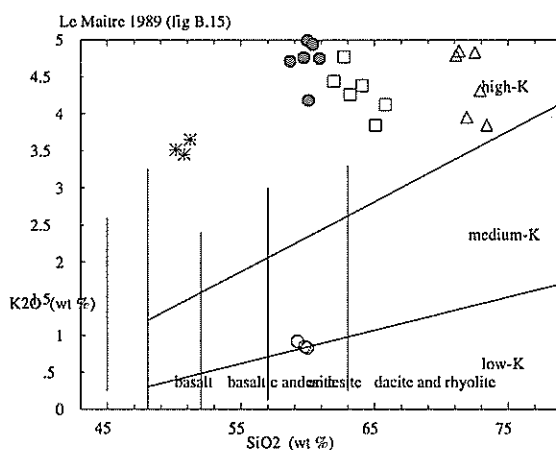
Класификацијата на вулканските стени на Кожуф и Козјак планина е извршена врз основа на ТАС дијаграмот (Сл.14).



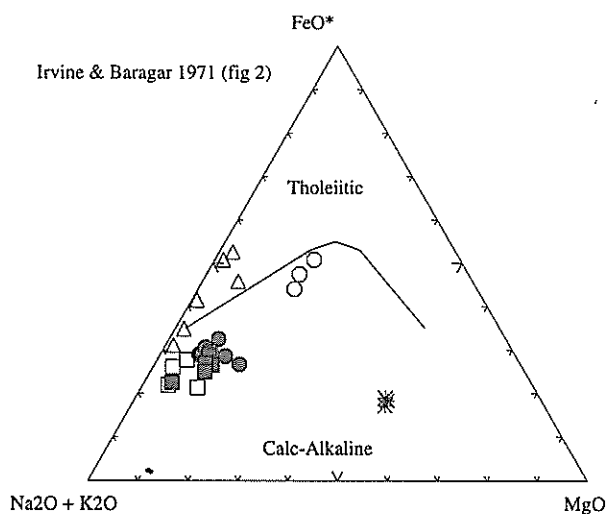
Сл. 14. Класификација на вулканските карпи од Кожуфската област La Maitre, 1989

Од приложениот дијаграм (Сл. 14) се гледа дека мал број на анализирани вулкански стени паѓаат во полето на андезитите, кои имаат субалкален карактер. Повеќето од податоците, кои се однесуваат на хемизмот на карпите, се плотираат во полето на латитите и кварцлатитите (калко-алкални стени) со преод во трахити (алкални стени) како и најкисели вулкански стени кои се проектираат во полето на риолитите.

Од Сл. 15, на која е прикажана класификацијата на вулканските карпи од Кожуфската област на база на содржината на SiO_2 и K_2O , може да се види дека во овој случај станува збор за карпи кои припаѓаат на групата на високо калиските карпи и дека само андезитите се плотираат во полето на ниско калиските карпи.

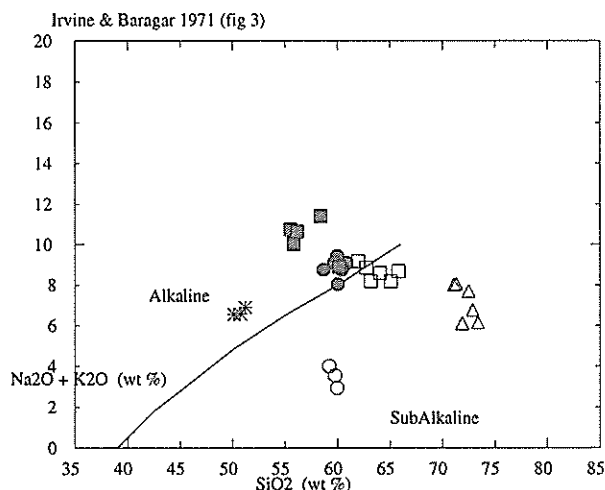


Сл. 15. Класификација на вулканските карпи од Кожуфската област на база на содржината на SiO₂ и K₂O (Le Maitre, 1989)



Сл. 16. A-F-M дијаграм за вулканските карпи од Кожуфската област (Irvine and Baragar, 1971)

Од прикажаните дијаграми на Сл. 16, и Сл. 17. може да се забележи дека вулканските карпи од Кожуфската област припаѓаат на серијата на калко алкалните карпи и дека тие по својот карактер се преодни карпи помеѓу групата на субалкалните и алкалните карпи.



Сл. 17. $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ дијаграм за вулканските карпи од Кожуфската област (Irvine and Baragar, 1971)

МИНЕРАЛОГИЈА

Хемискиот состав на главните минерални фази е одредуван со помош на електронска микросонда при што е водено сметка да бидат со испитувања зафатени скоро сите типови на вулкански карпи.

Со овие испитувања е одреден хемискиот состав на следните минерални фази: **плагииокласи, калиски фелдспати, амфиболи, пироксени и лискуни.**

На основа на добиените податоци од извршените испитувања (Табела ,9, 10, 11 и 12) може да се заклучи следното:

Плагииокласите во овие карпи се појавуваат во неколку вида и тоа: зонарни, ламеларно полисинтетско близнети. Кај зонарните плагииокласи се одредени два типа на зоналност и тоа (Сл. 18 и 19): Нормална, односно, содржината на калциумот опаѓа одејќи од централните делови на зрната кон периферијата, опаѓа содржината на анортитската компонента а како резултат на тоа се зголемува содржината на ортокласната компонента. Инверсна зоналност, односно, периферните делови на зрната се побазични во однос на централните делови. Овој феномен е последица на кристализацијата и стабилноста на хорнблендата.

Во Табелата 9, е прикажан хемискиот состав на плагиокласите од вулканските карпи на Кожуф.

Табела 9: Хемиски состав на плагиокласите од вулканските карпи на Кожуф Планина

	зрно 1			зрно 2		
	25	26	27	34	35	36
SiO ₂	60.15	59.12	58.51	59.85	58.59	57.29
TiO ₂	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	25.99	26.03	26.64	25.87	26.82	28.02
FeO *	0.14	0.15	0.14	0.14	0.14	0.15
MnO	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-
CaO	4.98	6.21	7.22	5.97	6.41	7.55
K ₂ O	0.81	0.56	0.46	0.63	0.53	0.43
Na ₂ O	8.12	7.93	7.03	7.58	7.51	6.56
Σ	100.19	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

вкупното Fe е прикажано како FeO

збир на јоните за основа од 32 (O)

	25	26	27	34	35	36
Si	10.667	10.72	10.72	10.66	10.54	10.24
Al	5.436	5.475	5.603	5.422	5.637	5.890
Fe	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
K	0.183	0.127	0.104	0.143	0.120	0.120
Na	2.948	2.744	2.432	2.613	2.597	2.269
Ca	0.948	1.189	1.383	1.139	1.227	1.446
Z	16.12	16.04	16.06	16.08	16.10	16.13
X	3.93	4.06	3.92	3.89	3.94	3.83
Si/Al	1.96	1.96	1.91	1.96	1.87	1.74
Or	4.48	3.12	2.65	3.67	3.04	2.57
Ab	72.27	67.58	62.05	67.08	65.84	59.50
An	23.25	29.30	35.30	29.25	31.12	37.93

25. Дел на базичен олигоклас 34. Дел на базичен олигоклас

26. Дел на базичен олигоклас 35. Дел на андезин

27. Дел на андезин 36. Дел на андезин

Амфиболот во вулканските карпи од Кожуф Планина е представен со хорнбленда од типот на магнезио хестингсит. Во Табелата 10 е прикажан хемискиот состав на амфиболот во вулканските карпи од Кожуф. Микроскопски тој се појавува во добро развиени црни кристали со изразен столбчест хабитус и со големина до 2 cm (Сл. 20). Воглавно се појавува во самостални индивидуи а во некои случаи и во вид на близнаци. Процесите на магматската ресорпција се присутни и при то се формира танок опацицски раб од магнетит и аугит.

Табела 10: Хемиски состав на амфиболот од вулканските карпи на Кожуф Планина

	зрно 2		
	43	44	45
SiO ₂	44.70	41.84	41.60
TiO ₂	0.95	1.38	1.32
Al ₂ O ₃	9.62	10.37	10.30
FeO *	16.45	17.73	17.19
MnO	0.39	0.39	0.34
MgO	11.29	10.76	9.96
CaO	11.83	11.62	11.18
K ₂ O	1.16	1.41	1.40
Na ₂ O	1.64	1.73	1.97
Σ	98.04	97.59	95.26

H ₂ O	1.96	2.41	4.74
------------------	------	------	------

H₂O е додадено до 100 %

вкупното Fe е прикажано како FeO

збир на јоните за основа од 23 (O)

Si	6.685	6.374	6.476	T
Al ^{IV}	1.315	1.626	1.524	
Al ^{VI}	0.377	0.297	0.363	M ₁
Ti	0.106	0.157	0.154	
Fe ³⁺	-	-	-	
Mg	2.532	2.459	2.326	
Fe ²⁺	1.936	2.037	2.113	M ₂
Mn	0.049	0.050	0.044	
Fe ²⁺	0.115	0.214	0.117	M ₃
Mn	-	-	-	
Ca	1.885	1.786	1.865	M ₄
Na	-	-	0.018	
Ca	0.010	0.110	-	
Na	0.474	0.274	0.575	
K	0.221	0.510	0.278	A

T	8.00	8.00	8.00
C	5.00	5.00	5.00
B	2.00	2.00	2.00
A	0.705	0.894	0.853

Лискуните се представени со биотит кој се појавува во вид на листови со изразен псеудохексагонален хабитус. Во пресеците кои се паралелни со кристалографската оска " c " се разликува од амфиболот по карактеристичниот плеохроизам. Во пресеците кои се нормални на кристалографската оска " c " е потполно темен.

Количински е застапен помалку од амфиболот.

Табела 11 го прикажува хемискиот состав на биотитот од вулканските карпи на Кожуф.

Табела 11: Хемиски состав на биотитот од вулканските карпи на Кожуф Планина

	зрно 5				зрно 6	
	82	83	81	79	25	26
SiO ₂	34.81	35.54	35.65	32.91	34.86	34.31
TiO ₂	4.26	4.34	4.14	4.41	4.56	4.69
Al ₂ O ₃	14.88	14.69	15.15	14.93	14.91	15.06
FeO *	16.24	15.95	16.46	15.90	14.90	15.14
MnO	0.22	0.22	0.17	0.23	0.23	0.20
MgO	15.61	15.64	14.90	15.77	16.17	15.74
CaO	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	5.96	5.92	4.80	8.16	9.17	9.10
Na ₂ O	0.51	0.45	0.52	0.55	0.33	0.66
Σ	92.49	92.75	91.79	92.86	95.13	94.90

H ₂ O	7.51	7.25	8.21	7.14	4.87	5.10
------------------	------	------	------	------	------	------

H₂O е додадено до 100 %

вкупното Fe е прикажано како FeO
збир на јоните за основа од 23 (O,OH,F)

	82	83	81	79	25	26
Si	5.571	5.650	5.693	5.344	5.495	5.439
Al	2.429	2.350	2.307	2.656	2.505	2.561
Al	0.372	0.397	0.539	0.196	0.261	0.247
Ti	0.511	0.517	0.495	0.537	0.539	0.557
Fe	2.166	2.113	2.190	2.157	1.957	2.000
Mn	0.029	0.029	0.023	0.031	0.030	0.026
Mg	3.747	3.729	3.569	3.841	3.823	3.743
Ca	-	-	-	-	-	-
K	1.217	1.201	0.978	1.691	1.845	1.841
Na	0.157	0.138	0.160	0.172	0.100	0.202

Процесите на магматската ресорпција се исто така присутни и како продукти се појавуваат, магнетит, аугит и хорнбленда (Сл. 21).

Пироксенот во овие карпи е најмалку застапен во однос на другите боени минерали и тој е представен со аугит, кој во некои случаи по својот хемизам се доближува кон салитот.

Се појавува во вид на мали алотриоморфни зрна а поретко и во вид на идиоморфни кристали со зеленкаста боја и без плеохроизам.

Има јасно изразена цепливост под агол од 86 степени и има висок релјеф и живи интерференциски бои (Сл. 22).

Во Табелата 12 е прикажан хемискиот состав на пироксенот од вулканските карпи на Кожуф.

Табела 12: Хемиски состав на пироксените од вулканските карпи на Кожуф Планина

	зрно 2			зрно 3			
	60	61	62	56	57	58	59
SiO ₂	49.41	47.31	48.43	48.24	49.44	46.52	48.23
TiO ₂	0.29	0.41	0.30	0.29	0.27	0.31	0.25
Al ₂ O ₃	2.08	2.57	2.15	1.97	2.00	2.29	2.04
FeO *	9.57	9.57	9.57	8.69	8.87	9.02	9.63
MnO	0.42	0.40	0.36	0.41	0.48	0.33	0.48
MgO	13.99	13.52	13.62	14.18	13.64	14.04	13.94
CaO	25.33	25.62	25.45	26.11	25.17	26.06	25.71
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0.78	0.66	0.79	0.62	0.67	0.71	0.62
Σ	101.87	100.0	100.6	100.5	101.5	99.28	100.9

вкупното Fe е прикажано како FeO

збир на јоните за основа од 6 (O)

	60	61	62	56	57	58	59
Si	1.851	1.814	1.841	1.833	1.869	1.800	1.832
Al	0.091	0.116	0.096	0.088	0.089	0.104	0.091
Al	-	-	-	-	-	-	-
Ti	0.008	0.011	0.008	0.008	0.007	0.009	0.007
Fe	0.298	0.305	0.303	0.275	0.279	0.297	0.305
Mn	0.013	0.013	0.011	0.013	0.013	0.011	0.015
Mg	0.786	0.777	0.776	0.808	0.773	0.815	0.794
Ca	1.016	1.052	1.036	1.063	1.019	1.080	1.046
K	-	-	-	-	-	-	-
Na	0.056	0.049	0.058	0.045	0.049	0.053	0.045

Mg	37.43	36.41	36.69	37.65	37.32	37.28	37.01
Fe	14.19	14.29	14.32	12.81	12.47	13.31	14.22
Ca	48.38	49.29	48.99	49.54	49.21	49.41	48.77

ИЗОТОПСКА СТАРОСТ

Одредбата на изотопската старост на терциерниот магматизам во Република Македонија е направена со примена на методата на K / Ar и при тоа се добиени податоците кои се прикажани во Табелата 13. Исто така во оваа табела е прикажан и односот на $^{87}Sr / ^{86}Sr$.

Табела 13: Изотопска старост на терциерните магматски карпи на подрачјето на Република Македонија (Боев и др., 1993)

Локалност	Тип на карпа	Age in Ma	$^{87}Sr / ^{86}Sr$
Кожуф	Латит	1.8 ± 0.1	
Кожуф	Латит	5.0 ± 0.2	0.708546
Кожуф	Кварцалатит	6.5 ± 0.2	0.709019
Кожуф	Андезит	4.8 ± 0.2	
Бучим	Латит	24.6 ± 2.0	0.706928
Боров Дол	Андезит	29.0 ± 3.0	0.706897
Дамјан	Андезит	28.6 ± 0.6	0.706633
Злетово	Кварцлатит	26.5 ± 2.0	0.706318
Злетово	Латит	24.7 ± 0.4	
Злетово	Монцонит	21.9 ± 0.4	0.707770
Саса	Андезит-латит	14.0 ± 3.0	0.710641
Саса	Кварцлатит	24.0 ± 3.0	0.710244

Од наведените податоци јасно може да се забележи дека изотопската старост на терциерните вулкански и интрузивни карпи се движи во границите од 1.8 па до 29.0 милиони години во зависност од тоа за кој локалитет станува збор. Најмлада магматска активност имаме на подрачјето на Кожуфската област (Јужна Македонија) каде магматската активност започнува на границата помеѓу миоцен и плиоцен а завршува во квартал. Карпи со најголема изотопска вредност имаме во областа на Бучим-Боров Дол каде магматската активност се одвивала за времето на олигоцен.

Од прикажаните вредности за изотопскиот однос на $^{87}Sr / ^{86}Sr$ може да се види дека тие се наоѓаат во границите од 0.706318 па до 0.710641.

На вулканските карпи од Кожуфската област се направени досега во повеќе наврати, напори да се одреди нивната старост, односно, да се одреди нивното место во поширокиот геолошки склоп на оваа подрачје.

Првите размислувања за староста на вулканските карпи на Кожуф ги сретнуваме во трудовите на Ј.Цвијик (1906), каде тој зборува за валутоците на ерпутивните карпи кои се наоѓаат во неогените езерски седименти. Во овие свои трудови Ј.Цвијик заклучува дека андезитските ерупции во рамките на Кожуфската област ги пробиваат кредните варовници и дека по својата старост тие се најверојатно после кредни и тоа во голем дел постари од тиквешкиот неоген.

Во своите истражувања В.Радовановиќ (1930) ги изнесува своите заклучоци во однос на староста на вулканските карпи на Кожуфската област и притоа заклучува дека продуктите на вулканската активност се лакустриски синхорни со неогените седименти.

Ф.Космат (1924) на основа на своите истражувања на терените на соседна Грција заклучува дека староста на вулканските карпи на Кожуфската област е миоценска.

Т.Иванов (1960), врз база на суперпозииционите односи на вулканските агломеративни туфови и неогените езерски седименти во чиј состав во најгорните делови е пронајдена пикерми фауна, заклучува дека вулканските карпи најверојатно имаат понтска старост.

На база на истражувањата на полените J.Mersier, Sauvage, J (1965) заклучуваат дека вулканската активност во Кожуфската област има миоценска старост.

Одреден број на мерења на изотопската старост на вулканските карпи од планината Ворас (Кожуф) во Грција ги даваат следните резултати (Табела 14):

Табела 14: Изотопска старост на вулканските карпи од Кожуф на територијата на Грција (N.Kolios et all, 1980)

Карпа	K %	Ar 40 / gr Kx 10 ⁻⁵	Ar 40 % r	m.y
Латит	5.87	1.98	41	5.0 ± 0.2
Кварцлатит	3.12	1.84	68	4.6 ± 0.2
Кварцлатит	9.04	1.81	49	4.5 ± 0.2
Кварцлатит	8.91	1.79	55	4.5 ± 0.2
Кварцлатит	7.00	1.76	45	4.4 ± 0.2
Латит	6.44	1.72	21	4.3 ± 0.2
Латит	8.01	1.60	42	4.0 ± 0.2
Латит	4.65	7.50	10	1.9 ± 0.1
Латит	7.35	2.96	20	1.8 ± 0.1

Во 1988 година од страна на Б.Боев се извршени одредени мерења на изотопската старост на вулканските карпи од Кожуфската област и притоа се добиени податоците кои се прикажани во Табелата 15 :

Табела 15: Изотопска старост на вулканските карпи од Кожуфската област (Б.Боев, 1988)

тип на карпа и локалитет	K%	$K^{40} \text{ g/g} \times 10^{-6}$	Ar %	$Ar^{40} \text{ cm}^3 \times 10^{-6}$	$Ar^{40} \text{ g/g} \times 10^{-9}$	$Ar^{40}/K^{40} \text{ g/g} \times 10^{-3}$	m.y.
Латит од Балтова Чука	4.36	5.08	3.0	0.84	1.50	0.29	5.0
			3.0	0.76	1.36	0.27	4.7
Латит-кварцлатит од Васов Град	2.55	3.04	2.0	0.64	1.14	0.38	6.5
			3.0	0.64	1.16	0.38	6.5

Од страна на Lipolt and Fuhrman, 1986, се извршени одредени мерења на вулкански материјали кои потекнуваат од хидротермалната зона на наоѓалиштето Алшар и притоа се добиени податоците кои се прикажани во Табелата 16.

Табела 16 : Старост на вулканитите од хидротермалната зона на Алшар (Lipolt and Fuhrman, 1986)

карпа	минерал	K%	$^{40}\text{Ar} \text{ (ccm/g)} \times 10^{-6}$	$^{40}\text{Ar atm} \%$	M.Y.
Туф	биотит	5.19	0.83	80.4	4.1 ± 0.7
	фелдспат	1.55	0.28	63.0	4.6 ± 0.4
Туф	биотит	7.04	1.21	52.2	4.4 ± 0.4
	фелдспат	5.90	1.01	51.7	4.4 ± 0.5
Андезит	биотит	4.07	0.80	78.5	5.1 ± 1.9
	фелдспат	1.18	0.22	78.7	4.8 ± 1.9
	Ос. маса	5.62	0.86	25.2	3.9 ± 0.2

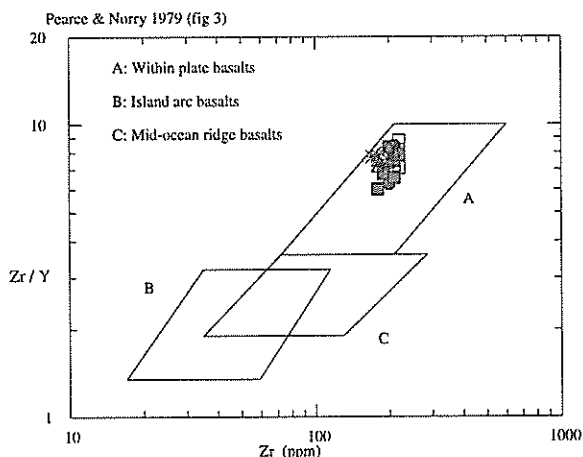
На база на податоците кои се добиени со изотопските истражувана на староста на вулканските карпи од Кожуфската област може да се заклучи дека: Староста на вулканските карпи од Кожуфската област во целост се наоѓа во интервалот од 6.5 до 1.8 милиот години, што во основа би значело дека станува збор за плоченската старост, со напомена дека некои диференцијати имаат дури и долно пелистоценска старост. Треба да се спомене дека од страна на Troesh, Frantz, Lepitkova (1995) се наведуваат податоци за староста на субвулканската фаза во наоѓалиштето Алшар која старост одговара на миоцен (12.1 милион години).

ГЕНЕЗА НА ВУЛКАНСКИТЕ КАРПИ ОД КОЖУФСКАТА ОБЛАСТ

Одредени заклучувања кои се однесуваат на овој проблем сретнуваме во трудовите на Б.Боев (1988), каде тој зборува за потеклото на магмите од кои се формирани вулканските карпи на Кожуф. Тука тој магматските огништа ги лоцира во граничното подрачје помеѓу континенталната кора и обвиваката и притоа наведува и информации за изотопскиот однос на $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ со кој ја потврдува оваа теорија.

Со додатните истражувања кои се направени во последните години (Лепиткова, 1991) во основа се потврдени теоретските размислувања на Б.Боев, а кои се однесуваат на потеклото на магмите од кои се формирале вулканските карпи во Кожуфската вулканска област. Имено одредените вредности за изотопскиот однос на $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ се движат во границите на 0.708568 и се многу блиски со оние кој Б.Боев (1988) ги наведува за вулканските карпи од планината Кожуф.

На Сл.23. е прикажана поврзаноста на вулканските карпи од Кожуфската област со поедините геотектонски подрачја во кои се случуваат одредени магматски процеси. Од овој дијаграм може да се види дека податоците кои се однесуваат на вулканските карпи од Кожуфската област се плотираат во полето на континенталните плочести базалти, или така наречените Within plate basalts.



Сл. 23. Поврзаност на вулканските карпи од Кожуфската област со поедини геотектонски зони (Pearce and Norry, 1979)

Од оваа констатација би требало да се тргне во објаснувањето на процесите во кои се формирале вулканските карпи од Кожуфската област. Треба да се напомене дека формирањето на CFB (континенталните плато базалти) е поврзано со еволуцијата на континенталните рифтни подрачја. Во светлото на развојот на овие структури кои се присутни во континенталните подрачја би требало да се побара објаснувањето на генезата на магмите од кои во процесите на консолидацијата се формирале вулканските карпи во Кожуфската област.

Хемизмот на магмите кои се поврзани со континенталните рифтни зони е условен со хетерогеноста на минералниот и хемискиот состав на изворот кој се наоѓа во обвивката, степенот на парцијалното топење, длабината на топењето, количината на магмата која доспева до површината и др. Не постојат доволно геофизички докази кои се однесуваат на постоењето на магматски огништа во повисоките делови од ваквите провинции. Поради тоа фракционата кристализација заедно со процесот на контаминација со кората е важен момент во еволуцијата на хемизмот на овие магми.

Главниот проблем во проучувањето на континенталниот магматизам е проценката на улогата на обвивката во генезата на примарните магми. Постојат повеќе геофизички податоци кои укажуваат на постоењето на дијапир во обвивката кој се движи нагоре долж оската на рифтната структура. Истанчувањето на литосферата во пошироко подрачје може да доведе до значајно зголемување на зоната на топењето која се наоѓа испод оската на рифтната структура, а во обвивката. Логично е дека во рифтните зони во кои има најголемо истанчување на кората и најголемо издигнување на обвивката има и најголемо влијание на обвивката во процесите на парцијалното топење.

Најверојатно е дека генезата на вулканските карпи од Кожуфската област би можеле да ја сватиме во рамките на еволуцијата на Вардарската зона како рифтна зона, обновувана повеќе пати за време на нејзината еволуција.

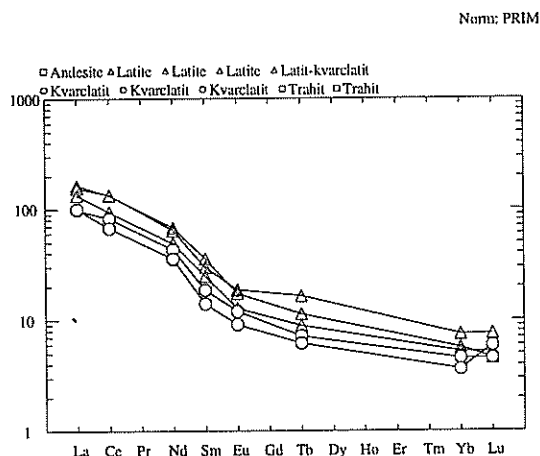
Во нашиот случај, на основа на сите добиени сознанија, кои се однесуваат на магматската активност која во Вардарската зона се случувала од олигоцен па до плеистоцен, веројатно е да се претпостави дека во овој период во рамките на оваа поголема геотектонска единица се случуваат процеси кои би можеле да ги поврземе со процесите кои се случуваат во континенталните рифтни зони.

На Сл. 24. е прикажан еден симплифициран модел на магматска активност во услови на континентални средини и тоа во почетните фази на формирањето на рифтните зони.

Од прикажаниот модел станува јасно дека магматската активност, формирањето на тектонските структури, реактивирањето на постарите тектонски структури е последица на збиднувањата во обвивката, претставени во формирањето на термички доми кои се последица на издигнувањето на обвивката. Во ваквите подрачја во кои има зголемена термичка активност се појавуваат услови за формирање на магматски огништа како последица на делумните топења кои во нашиот случај се случувала во горните делови од обвивката и притоа во примарните извори доаѓало до поголеми приноси на материјали од долните делови на кората.

Вака примарно створените магми се пробивале кон површината на земјата долж поедините структури, кои се последица на целокупната еволуцијата на даденото геотектонско подрачје, и притоа го менувале својот состав во процесите на контаминацијата и асимилацијата.

Од друга страна за генезата на вулканските карпи многу добро се користат и нормализираните вредности на дистрибуцијата на ретките земји (Сл. 25)



Сл. 25. Ретки земји во вулканските карпи од Кожуфската област

Од прикажаниот дијаграм на Сл. 25. може да се забележи дека не постои изразена аномалија на Eu, односно, не постои доминантност на процесите на фракционирањето на примарните магматски материјали. Содржината на елементите од групата на ретките земји, обогатување на лесните ретки земји како и големата содржина на ЛИЛ елементите во основа укажуваат на тоа дека примарниот растоп се состоел од искристализиран гранат кој се наоѓал во рамнотежа со растоп од резидуален плагиоклас. Притисокот во вакви системи одговара на околу 15 Кб или на длабочина од околу 45 до 50 км. Ако се земат

предвид геофизичките податоци за дебелината на континенталната кора испод Кожуфскиот комплекс (Giese P.Reuter, 1978) се доаѓа до заклучок дека таа е дебела околу 40 км. Врз база на изнесеното може да се заклучи дека магматските огништа се лоцирани во граничните делови на горната обвивка и долната кора, секако имајќи го во предвид и моментот на ерозијата во задните неколку милиони години.

Промената на хемискиот состав на исходната магма која ја дала серијата на вулканските стени може да се објасни со диференцијацијата на истата, но при тоа треба да се имаат во вид и процесите на асимилацијата кои ги вршела магмата минувајќи низ различни литолошки типови на стени во земјината кора, кои ги асимилирала и при тоа исто така го менувала својот состав.

Вулканските стени на Кожуфската област по начинот на своето појавување како и по нивниот просторен распоред се рифтогени, стварани со магматската активизација во граничните делови на земјината кора и горниот омотач, а што може да се заклучи од изотопскиот однос на $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ кој изнесува 0.7088 до 0.7090 (Боев, 1988).

Времето на консолидацијата, создавањето на вулканските стени на ова подарчје, врз основа на извршените изотопски испитувања со K/Ar метода е од 1.8 до 6 м.години (Боев, 1988), а што е во согласност со стратиграфската старост.

Српско-Македонска металогенетска провинција и Кожуфска магматско-металогенетска област: *Сличности и разлики*

Српско-Македонската металогенетска провинција (СММП) е истовремено и геохемиска провинција на олово и цинк, антимон, талиум како водечки елементи. При тоа во асоцијација со олово-цинкот се појавува и сребро, бизмут, кадмиум, со антимонот, арсен, локално и жива.

Во Српско-Македонската металогенетска провинција постои одредена поврзаност, генетска и / или парagenетска со терциерните вулкано-интрузивни магматски комплекси на калко-алкалната магма. На Сл.27 е прикажана положбата на магматските комплекси и крупните металогенетски области во Српско-Македонската металогенетска провинција.

Во магматските комплекси на Кожуфската област преовладуваат латити, кварцлатити, и трахити, додека уделот на андезитите и дацитите е мал за разлика од другите магматски комплекси во Српско-Македонската металогенетска провинција, каде дацитите и андезитите

имаат доминантно учество. За разлика од погеолемиот дел на олиго-миоценските калко-алкални комплекси во Вардарската зона и Српско-македонскиот масив. Кожуфските вулканити се многу млади и имаат плиоценска старост, настанале во период од 6.5 до 1.8 милион години. Вулканските фации имаат широко распространување додека интрузивните фации се сведени само на ретки субвулкански интрузии.

На Сл. 28 е прикажана класификацијата на терциерните вулканити во Вардарската зона, на основа на односот на K_2O / Na_2O и дијаграмот AFM, која во себе ги вклучува и вулканитите од Кожуфската област. Во покасните поглавија се прикажани деталните петролошко-геохемиски карактеристики на магматските карпи на Кожуфската област, као и некои од петролошко-геохемиските карактеристики на другите терциерни магматски комплекси кои се присутни во рамките на територијата на Република Македонија.

Кожуфската магматско-металогенетска област се наоѓа во рамките на Српско-Македонско-Анадолиската металогенетска провинција (СМАМП) (Сл. 26). Просторно оваа област се наоѓа долж западниот раб на Врдарската зона од која на запад се наоѓа Пелагонскиот масив.

Према своите магматски и металогенетски особености, Кожуфската област покажува сличности но и специфични разлики во однос на другите области во рамките на Српско-Македонско-Анадолиската провинција.

Во наредното поглавие подетално ќе ги разгледаме тие специфичности.

На основа на металогенетските карактеристики може да се каже дека Кожуфската област покажува многу специфични црти. Таа пред се се одликува со зголемена концентрација на антимон, арсен, талиум и значаен удел на злато. Локално се појавуваат и помали концентрации на бакар. Оловно-цинковите наоѓалишта кои се главно обележје на металогенијата на Вардарската зона и Српско-македонската маса, во доменот на Кожуфската област се крајно ретки, ги има само како минералошки појави. Недостатокот или слабата развиеност на наоѓалиштата на обоените метали во Кожуфската област е последица од една страна на релативно нискиот салинитет на хидротермалните раствори, а од друга страна на малиот ерозионен ниво и големата дебелина на вулканитите (туфовите), кон оваа секако дека треба да се додаде и нискиот степен на истраженоста на делот од оваа металогенетска област кој се наоѓа во соседна Грција.

Кожуфската област содржи минерализации на многу елементи кои можат да се сметаат за типоморфни за Српско-Македонската металогенетска провинција, па поради тоа оваа регионална

металогенетска провинција е истовремено и геохемиска провинција на талиум, арсен и антимон.

Талиумот е многу специфично обележје на Алпската металогенија во ЈИ Европа, односно, Српско-Македонско-Анадолиската провинција. Тоа е една од ретките металогенетски провинции во кои талиумот образува и спровени наоѓалишта. Една од тие области е и Кожуфската (комплексно Tl-Sb-As-Au наоѓалиште Алшар), и друго наоѓалиште кое се појавува во Анадолија (наоѓалиште Бочукур, Tl-Sb-As, 35 км западно од Китахја, Јанковиќ и La Bel, 1976).

На Сл. 29 е прикажана положбата на позначајните талиумски (Sb, As) појави во ЈИ Европа во Алпската област.

Табела 17: Содржина на талиум во поедини антимонски наоѓалишта во СММП (Мудриниќ, 1978)

Наоѓалиште	Tl (ppm)	Наоѓалиште	Tl (ppm)
Рујевац	46.17	Таково	114.26
Брасина	12.66	Ивањица	1.09
Заворје	0.81	Рајичева Гора	80.95
Штира	1.04	Бујановац	8.47
Долиќ	0.45	Лојане	1053.20
Столице	3.56	Никуштак	7.30
Бујиновача	18.31	Крстов Дол	88.26
Брезовица	2.43	Алшар	2274.70
Трбушница	2.52		

Покрај асоцијацијата Tl-Sb-As-S, во Српско-Македонската металогенетска провинција, талиумот се појавува и во тесна врска со оловно-цинковите сулфиди (Терзиќ, 1982). Содржината на талиумот во галенитите на СММП се движи во границите од трагови до 37 ppm (рудно тело Езеро, наоѓалиште Рудник), но најчесто неколку ppm на талиум. Содржината на талиумот во сфалеритите е многу понеуедначена отколку во галенитите, таа се движи од трагови до 160 ppm (наоѓалиште Прчица на Авала); во последниот случај зголемените удели на талиум се во корелација со порастот на содржината на живата како редок елемент.

Талиумот се појавува во зголемени концентрации и во наоѓалиштата на антимон ± арсен. Во Табелата 17 се прикажани содржините на талиум во поедини наоѓалишта на антимон во СММП.

Табела 18: Основни металогенетски карактеристики на одбрани Терциерни антимонитски минерализации во Српско-Македонско-Анадолиската металогенетска провинција

Ногоалиште	Брасна Зајача	Ружевц	Ружева Гора	Лојане	Лоханаш	Бочукур Гинишкој Китхија	Алшар
Елементи	Sb; 1-5% Sb	Sb, As, Pb, Zn; 2-4% Sb 1 % As; 15% Pb; 4 % Zn	Sb, Pb, Zn	Sb, As \pm Ni	Sb \pm W	Sb, As, Ti, Au (?); 4 % Sb, 0.5 % Pb; 0.7 % Zn; 5 % As 0.45 % Ti	Sb, As, Ti, Au; 2.5 % Sb, 3% As, 1-3 g/t Au 0.15 % Ti
Примарни минерали	Антимонит Пирит, бравонт аурипигмент сфалерит циннабарит халкопирит кварц калцедон барит калцит	Антимонит реалгар аурипигмент пирит арсенопирит сфалерит галенит тетраедрит Pb-Sb сулфосоли циннабарит гудмундит кварц калцит	Антимонит реалгар пирит маркасит арсенопирит бравонт сфалерит галенит Pb-Sb сулфосоли тетраедрит циннабарит халкопирит кварц	Антимонит реалгар аурипигмент пирит маркасит бравонт мелниковит пехленит грегит молибденит кварц калцедон калцит барит	Антимонит пирит маркасит арсенопирит вилфрамит (Пилав Телс) кварц калцит	Антимонит (идиоморфен и коломорфен) аурипигмент реалгар рамелсбергит пирит маркасит франбергит галенит сфалерит Ti-сулфоа- нтимониди барит кварц тетраедрит сулфур скородит гипс	Антимонит реалгар аурипигмент злато Ti-минерали (лорандит) пирит маркасит мелниковит арсенопирит Pb-Sb сулфосоли маухерит бравонт циннабарит кварц калцит барит калцедон
Матични карпи	Варовици шкрилци	Силифицирани варовици, шкрилци	Контакт серпентин / флиш-вулкан седиментни карпи	Серпентинити	Меташирлци силифици- рани, серици- тизирани и аргилити- зирани	Силициски синтер со туфови	Туфови доломити, доломити вулканити- силифицирани и аргилити- зирани
Тип на минерали- зација	Контактно метасома- тски, даспероди, контактни импрегнаци	Дасперодна Sb-руда Комплексна Zn-Sb-As-Pb руда	Минерализи- рани структу- ри со руда долж контак- тот на серпен- тинитите и флишот Компактни импрегнаци	Минерали- зирани структурни зони	Минерали- зирани лукастички	Хидротермално седиментна масивна руда и импрегнаци	Дасперондски тип
Морфостру- ктурен тип	Стратифор- мни сочива и леки	Сочива и жици	Стратифор- мни сочива и леки	Сочива и жици	жици и систем на жилици	сочива, слоевни и бречи	сочива
Референци	Јанковиќ 1967	Јанковиќ 1990	Јанковиќ 1990	Јанковиќ 1979	Јанковиќ 1979	Јанковиќ 1982	Јанковиќ, 1993; Босв, 1993

Ногоалишта на антимон; во рамките на Српско-Македонската металогенетска провинција познати се поголем број на ногоалишта на антимон, групирани во покрупни металогенетски единици (рудни полиња, области, зони) (Сл. 30). По своите размери, ногоалиштето Алшар припаѓа во значајните ногоалишта во оваа металогенетска зона.

На Табелата 18 се прикажани основните металогенетски карактеристики на селектирани терциерни антимонитски минерализации во Српско-Македонско-Анадолиската металогенетска провинција, а во Табелата 19 се прикажани ретките елементи во антимонитите од селектираните антимонски ногоалишта.

Табела 19: Ретки елементи во антимонитите од поедини наоѓалишта на антимон во СММП (метода ЕСА, во ppm)
(Мудриниќ, 1978, Терзиќ, 1982)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
As	7700	1320	637	263	890	199	538	676	7500
Tl	155	33	25	12	325	8	857	210	555
Pb	10000	358	434	179	2675	410	373	1663	25
Zn	1161	279	650	218	462	82	535	14	14
Cu	117	45	18	215	142	131	116	312	135
Hg	31	205	1	-	103	1091	450	21	97
Ni	37	3	4	5	79	2	313	11	17
Co	1	3	2	1	5	2	406	1	2
Cr	0.5	2							
W	0.3	14	68		31		25	2	61
Mo	0.9	2	2		2	1	606	16	4
Ag	10000	383	111	60	8	2	1	229	230
Au				14.6					
Bi	4	26	8				130		32
Ba	76	271	310	192	331	149	34	77	116
Sr	83	459	83	35	19	5	15	5	19
B	23	9	13	33	14	17	5	6	13
F	11	75	16	12	9	4	20	1	76
Na	337	10000	293	463	321	596	444	190	10000
Cl	322	245	86	96	163	121	89	94	149
Mn	425	32	105	56	400	71	100	64	124
Ga	9	20	5	8	8		4	3	22
Ge						49	16		

A - Руевац; B - Брасина; C - Столице; D - Трбушница; E - Рајичева Гора;
F - Бујановац ; G - Лојане ; H - Крстов Дол; I - Алшар

Така идентифицирани антимонските наоѓалишта се класифицирани во три главни групи :

1. Наоѓалишта кои се продукт на високо диференцирани хидротермални раствори, и главно составени од мономинерални асоцијации.

Антимонитот и кварцот се основни минерали. Рудните наоѓалишта од оваа група се обично лоцирани на поголема далечина од интрузивните комплекси (на пример, Лиса, Бујановац, Таково, Црни Врв, во Југославија и Катифорикон и Лаханац во Грција).

2. Комплексни минерални асоцијации во кои антимонитот е основен руден минерал, кои се продукт на недоволно диференцирани рудоносни хидротермални раствори.

Антимонот е придружуван со значајни количини на арсен, помалку жива и спорадично волфрам. Бројот на рудните метали ретко поминува два или три.

Меѓу овие наоѓалишта на антимон се издвоени асоцијации на метали :

* Sb-As \pm Tl; Наоѓалишта Алшар и Смрдлива Вода во Македонија,

* Sb - W; Во оваа група спаѓаат Пилав Тепе (Лаханаш) и Филадельфион во Грција,

* Sb - Fe; Асоцијацијата на антимонитот и бертиеритот која е формирана од хидротермални раствори кои имаат ниска содржина на сулфур (наоѓалиште Крстов Дол во Македонија)

* Sb - Hg; Наоѓалишта во кои антимонот и живата се јавуваат заедно се ретки (наоѓалиште Таково) и не се сметаат за типична асоцијација на метали во терциерните наоѓалишта на антимон на Балканскиот Полуостров.

3. Трета група на наоѓалишта на антимон во која доминираат полиметалични асоцијации се формирале од незнатно диференцирани сложени раствори. Депонирањето на рудата резултирало во создавање на сложени наоѓалишта, каде покрај антимонот и други метали можат да достигнат економски концентрации.

Антимонот во овие наоѓалишта се појавува не само како антимонит, туку често пати и во форма на разни сулфосоли, главно Sb-Pb сулфосоли.

На база на асоцијацијата на металите и минералите издвоени се следните наоѓалишта :

* Антимон-олово-цинк - спорадично арсен е најчеста асоцијација на полиметалични наоѓалишта. Честопати постојат постепени преоди помеѓу монометаличните антимонитски наоѓалишта / рудни тела и олово-цинковите наоѓалишта / рудни тела. Во првите антимонот е главно представен со солфосоли (на пример; наоѓалиштата Рујевац, Рајчева Гора, Сребреница, Трбушница, во Југославија, Самар во Македонија, како и Понтокерасија во Грција).

Табела 20: Минерални асоцијации во одбрани антимонски наоѓалишта во ЈИ Европа и западна Азија (Јанковиќ, 1979)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
Антимонит	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Реалгар	xx				x	xx		x	xxx	xxx			
Аурипигмент	x				x	x		x	xxx	xxx			
Метаантимонит	x												
Волфрамит							xxx				xx	x	
Шелит							x	x				x	
Пирит	xx	x	x	xx		x	xx		xx	xx	xx	xx	xx
Маркасит				xx		x			xx	xx			x
Пиротин						x							
Арсенопирит	x			x	x	x				x	x	x	
Бравонит		x				x			x	x			
Сфалерит	xx	x	xx	xx	x	xx	x	x					x
Галенит	xx		x	xx		xx	x						x
Рамалсбергит													x
Мелниковит									xx				x
Франбергит													
Бурнонит	x			x		x							
Буланжерит	x		x	x		x							
Цемсонит	x			x		x		x					
Цинкениг	x												
Плагионит	x												
Робинсонит	x												
Тетраедрит	x			x		x							x
Цинабарит	x	x			xx	x			x	x			x
Молибденит									x				
Халкопирит		x		x		x		x					
Бертиерит				xx				xx				x	
Гудмундит	x												
Кренгит									x				
Питцбленда									x				
Лорандит										xxx			
Врбант										x			
Парапиротит										x			
Рагениг										x			
Симонит										x			
Ребулит										x			
Пикополит										x			
Сулфур													x
Кварц	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Калцедон	x	x	x	xx	x	x	x		xx	xx			xx
Барит		x			x	x			x	x			xx
Калцит	xx	xxx		xx		x		x	xx	xx	x		

xxx - Главен минерал; xx - Придружен минерал; x - мала застапеност

Наоѓалиште: Од (A) до (M): Југославија; A - Рујевац; B - Брасина; C - Трбушница; D - Сребреница; E - Бујановац; F - Рајчева Гора; G - Осаница; Македонија; H - Крстов Дол, I - Лојане; J - Алшар; Грција; K - Лаханаш / Пилав Тепе; L - Филаделфион; Турција; M - Гумушкој;

* Антимон-арсен-спорадично талиум, никел, уран; Наоѓалиштето Лојане во Македонија.

Во Табелата 20 е прикажан минералниот состав во одбрани наоѓалишта на антимон на Балканскиот Полуостров.

Наоѓалишта на арсен; Арсенот е обично пратечка компонента во антимонитските наоѓалишта. Единствено значајни концентрации на арсен се познати во наоѓалиштата Алшар и Лојане.

Табела 21: Ретки елементи во реалгарот од одбрани наоѓалишта во Република Македонија (спектрални анализи, во ppm)

Ел	Лојане					Алшар				Смрдлива Вода				
Sb	3000	2000	1000	5000	7000	3000	1000	200		100	420	265	400	2400
As	> 1 %	> 1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%
Be						3			8					
Te														
P														
Pb	10	3	3	3	3	2	2	1	3	1	30	7500	5	5
Sn						7	3	3		7				
Cu	1	0.4	0.5	0.5	0.4	0.3	0.5	0.2	0.6	0.5	4	50	100	5
Ag							0.5		1	0.5		1		
Zn	800				1800				300			350		
Cd					5									
Co			10	3	8				3	10			3	
Ni	10	10	50	20	30	10	8		15	15		50	10	5
Zr						10			15					
Mo	10	3		10	10	10	5	3	8	8		10	3	5
Ta														
Nb									10					
Bi												3		
In														
Ge														
W				100			100							
Ga			3	3			5							
Tl	300	100	500	100	1000	300	1000	1000	>1%	>1%	10	165	200	250
Cr		5	100			6								10
V				10		30								
Na	5000	5000	5000	4000	3000	1000	1000	3000	3000	1000	1000	500	1000	3000
Li														
Ba						150				100				
Sr						100		100	100	100				
Sc						6			5	3				
B	10	15	10	7		30			20	3	5		3	
Hg	50	30												
Ca	100	1000	>1%	100	300	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	300	100	1000	500
Al	100	300	3000	200	200	300	>1%	500	1000	5000	>1%	>1%	>1%	>1%
Mg	100	2000	>1%	200	300	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%	>1%
Mn	5	30	100	5	5	200	30	150	>1%	3000	100	300	1000	800
Fe	100	200	800	200	200	7000	1500	9000	>1%	7000	>1%	2000	3000	5000
Ti			100			150	30	80	300	60	100	50	200	100
Si	>1%	>1%	>1%	>1%	5000	3000	500	300	3000	400	>1%	>1%	>1%	>1%

Арсенот воглавно се појавува како реалгар, следен со малку аурипигмент, додека арсенопиритот е многу редок и се појавува воглавно во оловно-цинковите наоѓалишта.

Во Табелата 21 се прикажани ретките елементи во реалгарот од Алшар, Лојане и Смордлива Вода. Како што се гледа од податоците во Табелата 21, застапеноста на талиумот во реалгарите е често многу висока, што е последица на присуството на Tl-сулфосолите во реалгарот (на пример, наоѓалиштето Алшар).

МЕТАЛОГЕНИЈА НА КОЖУФСКАТА ОБЛАСТ

Кожуфската металогенетска област е дефинирана со рудните минерализации и контролните фактори на нејзината просторна распореденост.

Врз основа на степенот на досегашната проученост во Кожуфската металогенетска област се утврдени минерализации на бакар, антимон, арсен, талиум и злато. Од нив доминантна е Sb-As-Tl-Au минерализацијата.

Според морфогенетските типови во оваа металогенетска област се издвоени :

1. Вилканогено епитермални метасоматски минерализации на Sb-As-Tl асоцијации,
2. Минерализации на злато од карлински тип,
3. Високо-сулфидна енергитска минерализација од жичен тип пропратена, најверојатно со минерализација на злато,
4. Порфирска бакарна минерализација,
5. Епитермална Sb-As-Fe минерализација од жично-леќест тип поврзана со раседите во кристалестите шкрилци,
6. Солфатарни манифестации представени со самороден сулфур и маркасит, понекогаш асоцирани со галенит.

Минерализациите се од Плиоценска старост.

Магматизмот од калко-алкалната серија и структурите, заедно со вулканските радијално-прстенести структури и регионалните раседи, се

главните фактори кои ја контролираат распореденоста на минерализацијата во просторот и времето. Магматските комплекси се главниот извор на рудните метали и / или изворот на енергијата за формирањето на хидротермалните рудоносни рствори кои ќе ги мобилизираат рудните минерали од основните извори и ќе ги донесат во просторот во кој се врши депонирање на минералните парагензи.

На Сл. 31 се прикажани местата во кои има минерализација во Кожуфската металогенетска област. Распоредот на минерализацијата се карактеризира со двојна зоналност и тоа латерална и вертикална. Во централниот дел од областа има присуство на бакарна минерализација, околу која се распоредени наоѓалишта и појави на $Sb-As \pm Tl \pm Au$ (Алшар и Смрдлива Вода)

Кожуфската област не е доволно истражена, освен наоѓалиштето Алшар и до извесен степен минерализацијата на Дудица.

Во ова Монографија ќе бидат разгледани сите досегашни утврдени минерализации во металогенетската област на Кожуф а ќе биде даден и посебен осврт на наоѓалиштето Алшар.

А Л Ш А Р $Sb-As-Tl-Au$ наоѓалиште

В о в е д

Комплексното $Sb-As-Tl-Au$ наоѓалите Алшар¹ е едно од уникатните наоѓалишта во светот, не поради својата големина, туку поради специфичниот минерален состав. Тоа се пред се значајни концентрации на талиум, на основа на кои оваа е единствено наоѓалиште на овој метал во светот. Покрај економските значајни концентрации на антимон и арсен, алшарското наоѓалиште е и прво наоѓалиште на злато од карлински тип кое е идентифицирано на Балканскиот полуостров во средината на осумдесетите години од овој век.

Поновите рударски активности во Алшарското наоѓалиште започнуваат во 1881 година и со прекини траат се до 1913 година. Во овој период од наоѓалиштето е експлоатирано воглавно арсенска руда и истата е извезувана преку Солун во Германија. Тоа се воглавно мали

¹ Името на наоѓалиштето Алшар, доаѓа од името на поранешниот рудник Алшар (кратенка од Алатини-банкарска институција, сопственик на правото за експлоатација и Шарто, рударски инженер кој работел во рудникот.

количини, кои се откопувани во изданскиот дел на наоѓалиштето. Нема податоци за тоа кои количини на арсенска руда е откопана.

Минералната потенцијалност на арсенот во алшарското наоѓалиште е проценета на околу 15 000 тони. Во денешните услови арсенот представува штетна компонента при валоризацијата на антимонот.

Кон крајот на осумдесетите години од минатиот век откриени се и првите минерали на талиум (лорандит, врбаит) и тоа како составни делови на арсенско-антимонската руда.

Подоцнежните истражувања на антимон кои траеја од 1953 до 1957 и од 1957 до 1962 година резултираа со откривање на значајни количини на антимонска руда со ниска содржина. Треба да се спомене дека високите содржини на арсен во антимонските концентрати го попречија економското валоризирање на овие руди. Најновите истражувања на антимон беа изведени од 1970 до 1973 година. Потенцијалните количини на антимонска руда, заедно со онаа која е досега ископана, надминуваат 20 000 тони со гранична содржина од 0.5% антимон.

Посебениот интерес за талиумот како можен детектор на соларните неутрина даде нов импулс за систематски истражувања на минерализациите на талиум во северните делови на наоѓалиштето Алшар (рудното тело Црвен Дол). Тоа беше меѓународниот ЛОРЕКС проект кој имаше за цел да ја одреди применливоста на лорандитот како детектор на соларните неутрина (Павичевиќ, 1986, 1994). Некои стари поткопи, како на пример поткоп 21, беа повторно отворени за да се овозможи земање на примероци. Работите траеја од 1987 до 1993 година. Во своите подоцнежни фази проектот се сведе на лабораториски истражувања.

Количеството на талиум во наоѓалиштето Алшар е проценето на околу 500 тони.

Можното присуство на злато во Sb-As-Tl асоцијацијата во Алшар беше најпрво споменато од Radtke and Dickson (1974). Во текот на 1986 па се до 1989 година златото беше систематски истражувано. Резултатите од теренските и лабораториските проучувања покажаа дека геолошките, хемиските, минералошките и карактеристиките на хидротермалните алтерации се многу слични со оние кои ја карактеризираат минерализацијата од Карлински тип на злато во западните делови на Соединетите Американски Држави (Percival, Radtke, 1990, Percival i dr. 1992). За разлика од наоѓалиштата на злато од Карлински тип од западниот дел на САД, минерализацијата во Алшар е сместена не само во седиментите, туку и во вулканитите.

Треба да се нагласи дека наоѓалиштето не е целосно истражено а неговата металогенија не е докрај проучена. Сегашните истражувања се сеуште во тек.

За резултатите од претходните истражувања читателот може да се осврне на трудовите на Иванов (1965, 1968), Јанковиќ (1960, 1979, 1982, 1988, 1993), Percival и Боев (1990), Percival и др. (1992), Percival and Radtke (1994), Боев и Серафимовски (1996), а за истражувањата на талиумските минерали може да се осврне на трудовите на Krener (1894), Locka (1904), Жежек (1912), Caye et al (1967), Laurent et al (1969), Johan et al. (1970, 1975), Terzic (1982), Balic-Zunic et Stafilov, (1986, 1993), El Goresy and Pavicevic (1988), Palme et al. (1988), Jankovic and Jelenkovic (1994), Pasava et al. (1989), Frantz (1994), Frantz et al. (1994), Cvetkovic et al. (1994).

ГЕОЛОШКА ПОЛОЖБА

Регионална

Наоѓалиштето Алшар просторно е сместено долж западниот обод на лабилната Вардарска зона и Динаридите, односно, цврстиот кристалест блок на Пелагонот, на околу 50 км југозападно од Кавадарци во непосредна близина на Македонско-грчката граница.

Минерализацијата е поврзана со Плиоценскиот вулканогинтрузивен комплекс на калко-алкални серии, кои се контролирани од длабински раседи кои главно се протегаат кон С-Ј и ЈЗ-СИ.

Овој магматски комплекс се формирал на подлога која е изградена главно од тријаски седименти, јурски офиолити (преовладуваат габро-перидотити) и кредни седименти.

Теренот кој се наоѓа во близината на наоѓалиштето Алшар е составен од неколку литостратиграфски единици (Сл.33).

Пошироката околина на наоѓалиштето Алшар се карактеризира со сложена тектонска градба, во која посебно важно место имаат длабинските раседни структури, воглавно С-Ј долж контактот на Вардарската зона и Пелагонискиот масив. На местата на нивното вкрстување со неотектонските раседни структури ЈЗ-СИ дошло до образување на вулкански структури и субвулкански интрузии на калко-алкална магма. Староста на субвулканските интрузии е слична како и во останатите делови на Кожуфската област, при што во Алшар овие интрузии припаѓаат на најмладите фази (4.5 до 5.0 милиони години).

Сите геолошки единици, со исклучок на плиоценските плитководни басени, покажуваат издолжување во правец север-југ, тектонски се многу пореметени.

Во комплексот на најстарите карпи во пошироката околина на наоѓалиштето Алшар влегуваат **прекамбриските** албитски гнајсеви, кои во себе на поедини места содржат и прослојци на амфиболити. На места во серијата на гнајсеви се појавуваат и помали маси на мермери.

Палеозојските шкрилци, филити, локално и циполини, метанесочници, аргилошисти и кварцити имаат релативно мало распространување.

Тријаските седименти го изградуваат поголемиот дел на теренот во кој се наоѓа наоѓалиштето Алшар. Се појавуваат во две основни фации: во вид на мермеризирани варовници и доломити и во вид на глиновити шкрилци и песочници во кои местимично се забележува појава на помали маси на дијабази и зелени шкрилци.

Јурските творевини се представени со дијабаз рожната формација изградена од варовници, песочници, глинести шкрилци, кварцити, рожњаци како седиментни фации и габро-перидотитски комплекс кој по состав е дунитско-харзбургитски и кој е изразито серпентинизиран. Во овие серпентинизирани перидотитски комплекси познати се и помали наоѓалишта на подиформни хромитски тела (Арничко, Козјачки камен). Серпентинитите се појавуваат во вид на меѓусебно издвоени ленти кои имаат тектонски односи кон околните карпи, и во денешните простори се доведени како последица на процесите на дијапиризам. На ова укажуваат интензивните тектонски раседнувања и дислоцирања кои се присутни во серпентинитите.

Значајно распространување во пошироката околина на наоѓалиштето Алшар имаат и **горнокредните** седименти. Тие се појавуваат во повеќе фации како што се:

- Баремско-албски конгломерати и ,
- Туронски варовници, кои ја чинат повлатата на преталожените никлоносно-железни руди на Ржаново.

Горно еоценската серија се состои од базални конгломерати кои се покриени со флишни седименти (алевролити, глинци, песочници и интеркалации на варовници).

Плиоценските езерски седименти и пирокластички имаат широко распространување во пошироката околина на Алшар. Плиоценските седиментни се состојат од конгломерати и глиновито-песковити фации, а локално се забележуваат и лапорци. Местимично во оваа серија на

плиоценски творби се забележува и појава на мали наоѓалишта на дијатомејска земја. Во поедини плиоценски басени се формирани и вулканогено-седиментни серии со пирокластички и глиновито-песковити седименти (Којчов Рид, северно од Алшар).

Квартарните седименти се појавуваат во вид на тераси, локално и во вид на бигорвити плочи.

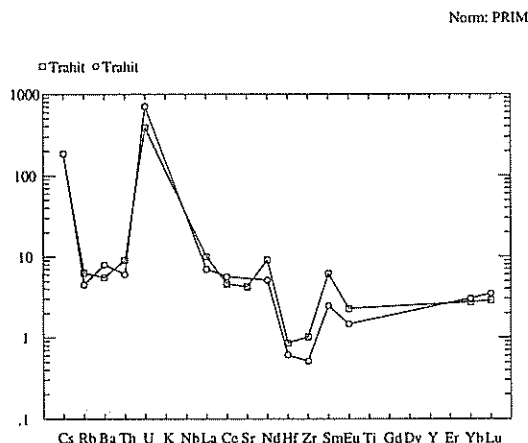
Вулкано-интрузивниот комплекс на калко-алкалните карпи од плиоценска старост е составен дел на пространата Кожуфска област. Неговите детални петролошки карактеристики се прикажани од страна на Боев (1988).

Во пошироката околина на Алшар се појавуваат латити, помалку кварцлатити и андезити (кај Студена Вода).

ЛОКАЛНА ГЕОЛОШКА ПОЛОЖБА

Таложето на песочници и глинци, проследено со прослојци од масивни карбонатни карпи (варовник, доломит и мермер) се одвивало во текот на средна и горна јура. Ови карпи се основни карпи кои лежат под испод наоѓалиштето Алшар (Сл. 34).

Кварцно-серицитско-фелдспатските шкрилци се формирале долж источната страна на наоѓалиштето, додека централниот дел од наоѓалиштето е изграден од доломит, мермер и варовник. Серијата на доломитите лежи испод мермерите. На основа на фисионите трагови староста на доломитите е одредена на околу 250 милиони години (Лепикова, 1995).



Сл. 35. Дистрибуција на ретките елементи во доломитите од наоѓалиштето Алшар

Во Табелата 22, е прикажан хемискиот состав на свежите и хидротермално променетите доломити од Алшар, вклучувајќи ги и микроелементите.

Табела 22: Хемиски анализи на доломити
(Percival and Radtke, 1994)

	1	2	3	4	5
SiO ₂	2.06	0.94	3.30	23.90	20.40
TiO ₂	0.03	0.02	0.06	0.07	0.14
Al ₂ O ₃	1.24	2.13	1.00	1.70	4.06
Fe ₂ O ₃	0.21	0.26	15.04	1.37	1.50
FeO	0.13	0.02	0.05	0.30	0.56
MnO	0.02	0.03	0.08	0.06	0.08
MgO	1.50	19.80	15.30	15.60	13.50
CaO	51.40	30.20	26.10	24.10	21.00
Na ₂ O	0.06	0.07	0.02	0.01	0.01
K ₂ O	0.12	0.10	0.09	0.39	0.81
P ₂ O ₅	0.19	0.17	0.42	0.23	0.27
LOI	42.70	46.14	37.73	31.98	35.76
Total	99.53	99.86	99.19	99.73	98.14
Au (ppb)	< 5	< 5	23	138	10
Ag	0.3	< 0.2	0.9	0.5	0.5
As	< 5	24	5300	1980	2.29 %
Ba	48	23	29	26	38
Bi	< 5	7	< 5	7	6
Co	< 1	< 1	19	2	5
Cr	2	2	8	18	17
Cu	5	4	9	5	33
Hg	< 0.01	< 0.01	4.33	3.93	5.86
Mo	< 1	< 1	12	1	< 1
Ni	1	1	71	8	23
Pb	2	< 2	4	8	12
Rb	< 1	< 1	2	35	66
Sb	< 5	< 5	31	897	978
Se	< 5	< 5	7	< 5	9
Sr	232	98	45	66	42
Tl	0.3	0.4	390	690	730
W	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Y	10	1	14	1	5
Zn	8	6	23	9	49
Zr	5	10	14	21	28

1. Тријаски мермери; 2. терциерни доломити; 3. глиновито променети доломити; 4. глиновито алтерисани и силифицирани мермери; 5. глиновито променети и силифицирани мермери

На Сл 35. е прикажана дистрибуцијата на ретките земји во доломитите од наоѓалиштето Алшар.

Од овие податоци паѓа во очи изразито негативните аномалии на Rb, Ba, Hf (нормализирани вредности) и позитивната аномалија на U. Овие податоци индицираат на маринско потекло на доломитите. Покрај тоа во доломитите кои се зафатени со хидротермални алтерации се воочува зголемената содржина на металите како што се Zn, Hg, Tl, Mn, Au, и др.

Перидот на јура се карактеризира со појава на офиолити (главно мафитско-ултрамафитски, кои се преобразени во серпентинити), следени со неогени моласни седиментни депонирани во мали езерски басени кои локално содржат наоѓалишта на дијатомејска земја и голем калко-алкален вулканизам манифестиран со појава на туфови, сливови на лави, вулcano-седиментни серии и субвулканско-хипоабисални интрузии.

Плиоценските седиментни и флувио глацијалните наноси лежат преку мезозојските карпи. Најверојатно е дека најмладите терциерни карпи се туфовните доломити. Тие неуедначено лежат преку основата од мезозојски карпи, особено во централниот, северниот и југозападниот дел од наоѓалиштето. Оваа единица е од вулканогено седиментно потекло и често пати е минерализирана.

Масивниот туфовен доломит содржи помали интеркалирани серии од ситно зрнест туф, вулкански пепели или вулканско стакло. Оваа вулcano седиментна единица има дебелина од околу 130 метри (Percival, 1990).

Контактот помеѓу туфот и терциерниот туфовниот доломит кој лежи под него и пред терциерните карпи често пати е представен со неуедначена зона со дебелина од 2 до 12 метри. Таа се состои од мешавина од несортиран и неодреден детритичен материјал. Ова неуедначеност во основата на туфогената единица укажува на дисконтинуитетот во терциерниот стратиграфски дел и почетокот на вулканската активност во текот на која дошло до наталожување на доломитот (Percival, 1990). Контактната зона во основата е од посебен интерес како погодна средина за хидротермалните алтерации, посебно за минерализацијата, оваа е случај во централниот и јужниот дел од наоѓалиштето.

Единицата на плиоценските фелзитски туфови покрива голем дел од наоѓалиштето Алшар. Оваа вулканска серија содржи пепел, кристалести туфови, туфни бречи и езерски туфовени седименти.

Според Percival (1990) најниското ниво на фелзитски туфови се состои од меки и кршливи туфови и пепели, кои поминуваат во кристалокастичен туф а потоа и во кристалест туф. Овие туфови содржат санидин, биотит и фенокристали на кварц во една афанатска основна маса.

Составот на туфната бреча е сличен со составот на кристалестиот туф. Туфовите кои се наталожени во субезерски басени, во јужниот дел од Алшар, покажуваат прослојување и содржат туфоген седиментен материјал од глина (вулcano-седиментна серија).

Вулканскиот комплекс на Алшар подетално е изучуван од страна на Боев и Лепиткова (1992) Frantz (1994), Frantz et al. (1994), и Лепиткова (1995).

На основа на досегашните испитувања, во наоѓалиштето Алшар се досега идентифицирани две основни вулcano-интрузивни фази:

а. Една постара, миоценска фаза на калко-алкални карпи, која се појавува во вид на дајкови. Према испитувањата на Troesh and Frantz (1994), староста на оваа вулканска фаза е миоценска (14.3-8.2 милиони години), а утврдена е на основа на податоците $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, за плагиокласите од Црвен Дол (Табела 23).

Табела 23: Апсолутна старост на вулканските карпи од Алшар на основа на методата $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ по плагиокласите Troesh and Frantz (1994)

Минерал	Температура (° C)	$^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$
Плагиоклас	800	9.222 ± 0.842
	1000	8.279 ± 1.183
	1200	12.256 ± 0.762
	1400	14.323 ± 0.776

Вулcano-интрузивните карпи од оваа вулканска фаза се покасно хидротермално променети под влијание на хидротермалните раствори во текот на плиоцен.

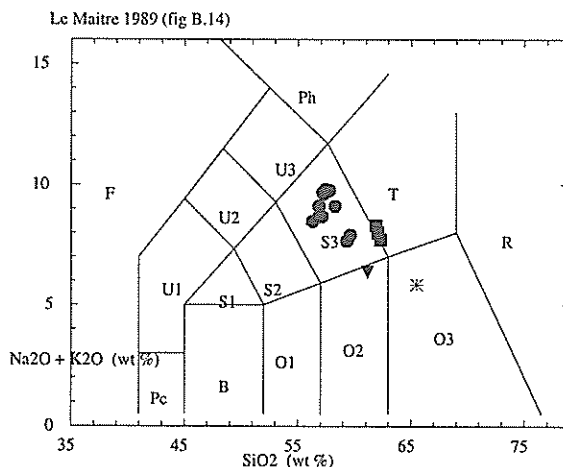
б. Најзначајните вулкански карпи во околината на Алшар настанале, како составни делови на Кожуфската вулcano-интрузивна активност. Субвулканско хипоабисалните интрузии формирани се, на основа на податоците на K / Ar во времето од 4.5 до 5.0 милиони години (Лепиткова, 1995), Frantz et al. (1994). Боев (1988) ја одредил староста на вулканските карпи во непосредната околина на наоѓалиштето Алшар како плиоценска.

Резултатите од одредувањето на староста на андезитите кои се зафатени со хидротермални промени укажуваат на абсолютна старост од 3.9 до 5.1 милион години со методата на K / Ar (Lipolt and Fuhrman, 1986).

Одредувањето на староста на вулканските карпи од околината на наоѓалиштето Алшар е вршено и на основа на испитувањата на санидинот и плагиокласот (Табела 24).

Табела 24 : Старост на вулканските карпи од Алшар одредена со примена на методата $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (Troesh and Frantz, 1994)

Минерал	Температура (° C)	$^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$
Санидин	800	3.657 ± 0.137
	1000	3.334 ± 0.065
	1200	3.271 ± 0.063
	1400	3.261 ± 0.067
	1600	3.289 ± 0.170
Плагиоклас	800	3.923 ± 0.319
	1000	3.328 ± 0.708
	1200	3.283 ± 0.757
	1400	5.027 ± 0.511
	1600	2.927 ± 0.058

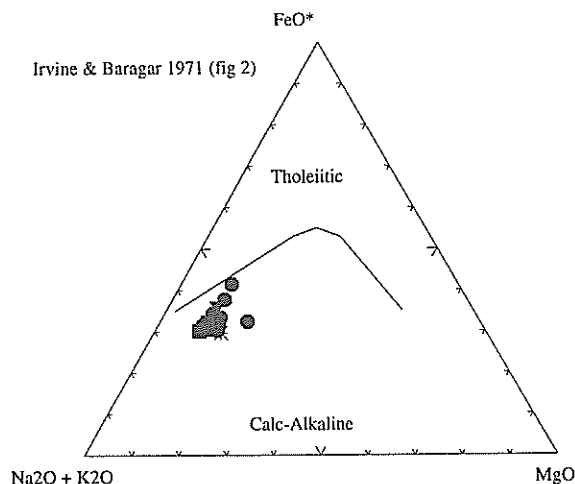


Сл. 36.Класификација на вулканските карпи од околината на Алшар (La Maitre, 1989)

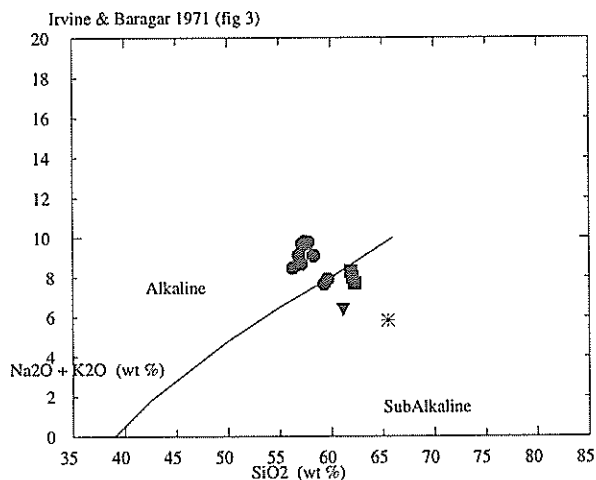
Од прикажаните податоци може да се заклучи дека вулканската активност во Алшар траела во периодот од 3.9 до 5.1 милион години. На база на однос на $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.70856) може да се заклучи дека

првобитната магма води потекло од граничното подрачје на долната континентална кора и горната обвивка (Боев, 1990/91).

Вулкано-интрузивните карпи на Алшар вклучуваат латити, кварцлатити, трахити, локлано и андезит и дацит (Сл. 36).



Сл. 36. $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{FeO}$ дијаграм за вулканските карпи од околината на Алшар (Irvine and Baragar, 1971)



Сл.36. $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ дијаграм за вулканските карпи од околината на Алшар (Irvine and Baragar, 1971)

Вулканските карпи од Алшар содржат променливи количини на елементи во трагови и елементи на ретките земји. Во табела 25 се прикажани вредностите за содржината на ретките елементи и ретките земји во три примерока од вулканските карпи од Алшар кои представуваат трахити (Frantz, 1994).

Табела 25: Ретки елементи и ретки земји во трахитите од Алшар (Frantz, 1994) метода INAA

елемент	во ppm	error %	елемент	во ppm	error %
Li			Sn		
B			Sb	0.5270	10
C			Te		
F			J		
Na	167.0	3.0	Cs	1.330	6.0
P			Ba	34.80	13
S			La	6.340	3.0
Cl			Ce	7.300	5.0
K	41.00	15	Pr		
Sc	2.780	3.0	Nd	11.00	11
V			Sm	2.440	6.0
Cr	18.00	5.0	Eu	0.3400	6.0
Mn	38000	3.0	Gd	1.000	
Co	88.86	3.0	Tb	0.2400	13
Ni	< 20.00		Dy		
Cu	< 30.00		Ho	0.4700	20
Zn	593.0	4.0	Er		
Ga	< 0.6000		Tm	0.2700	20
Ge			Yb	1.200	6.0
As	637.8	3.0	Lu	0.1980	11
Se	< 0.40		Hf	0.2400	15
Br			Ta	0.03200	12
Rb	< 3.500		W	8.440	3
Sr	< 80.00		Re		
Y			Os		
Zr	10.0		Ir	< 0.00200	
Nb			Pt		
Mo	3.0	20	Au	0.494	3.0
Ru			Hg	0.7560	16
Rh			Tl		
Pd			Pb		

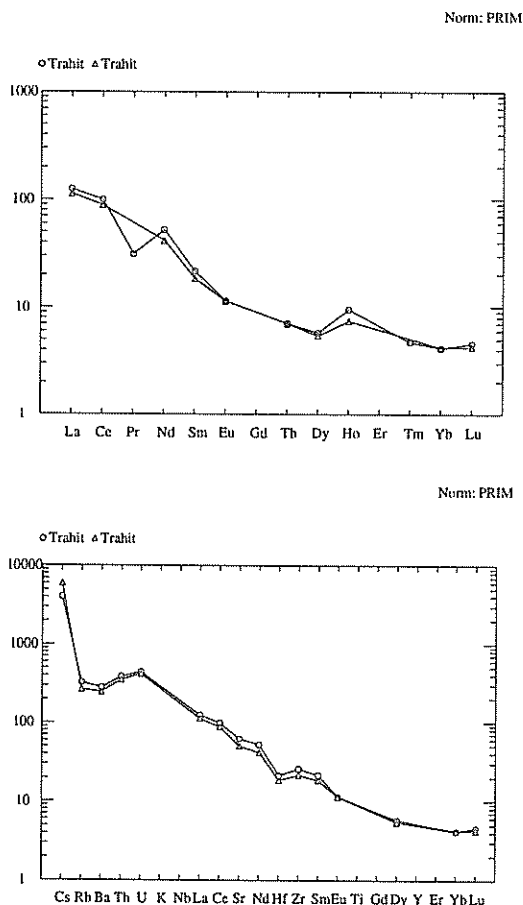
Ag	1.300	20	Bi		
Cd	12.00	20	Th	0.8000	14
In			U	8.520	5.0

элемент	во ppm	error %	элемент	во ppm	error %
Li			Sn		
B			Sb	0.4100	7.0
C			Te		
F			J		
Na	110.0	3.0	Cs	1.370	6.0
P			Ba	< 50.00	
S			La	4.440	3.0
Cl			Ce	9.900	10
K	310.0	4.0	Pr		
Sc	3.070	3.0	Nd	6.200	10
V			Sm	0.9800	10
Cr	16.10	6.0	Eu	0.2250	6.0
Mn	36000	3.0	Gd		
Co	118.0	3.0	Tb	0.1900	15
Ni	40.0	30	Dy		
Cu	< 20.00		Ho		
Zn	539.0	3.0	Er		
Ga	< 0.9000		Tm		
Ge			Yb	1.330	4.0
As	120.0	3.0	Lu	0.2360	4.0
Se	< 0.3000		Hf	0.1700	15
Br			Ta	0.02500	20
Rb	2.500		W	3.770	3.0
Sr			Re		
Y			Os		
Zr	5.000		Ir	< 0.00200	
Nb			Pt		
Mo	24.00	10	Au	0.00760	10
Ru			Hg	< 0.3000	
Rh			Tl	< 1000	
Pd			Pb		
Ag			Bi		
Cd			Th	0.5300	6.0
In			U	15.50	3.0

елемент	во ppm	error %	елемент	во ppm	error %
Li			Sn		
B			Sb	0.9300	6.0
C			Te		
F			J		
Na	16900	3.0	Cs	28.30	4.0
P			Ba	1760	7.0
S			La	78.50	3.0
Cl			Ce	157.0	4.0
K	31500	3.0	Pr	7.800	40
Sc	9.510	3.0	Nd	63.00	5.0
V			Sm	8.540	3.0
Cr	16.40	4.0	Eu	1.710	4.0
Mn	294.0	3.0	Gd		
Co	10.30	5.0	Tb	0.6900	5.0
Ni	11.00	30	Dy	3.800	3.0
Cu			Ho	1.400	15
Zn	56.00	10	Er		
Ga	19.70	7.0	Tm	0.3200	20
Ge			Yb	1.840	5.0
As	13.80	5.0	Lu	0.3010	4.0
Se	0.2000		Hf	5.930	3.0
Br			Ta	0.8200	5.0
Rb	181.0	3.0	W	3.200	11
Sr	1170	6.0	Re		
Y			Os		
Zr	250.0	10	Ir	< 0.00160	
Nb			Pt		
Mo	3.000	20	Au		
Ru			Hg	< 0.3000	
Rh			Tl	< 3000	
Pd			Pb		
Ag			Bi		
Cd	1.000		Th	34.10	4.0
In			U	9.750	4.0

На Сл. 37 е прикажана дистрибуцијата на REE во вулканските карпи од Алишар. Од наведените податоци може да се заклучи дека постои извесно обогатување на лесните ретки земји во однос на тешките. Релативното обогатување на лантанот се истакнува во

вулканските карпи од Алшар, додека односот на Ce / Y (околу 6) укажува на извесно осиромашување на тешките ретки земји. Треба да се спомене дека е збогатена и содржината на неодимиумот.



Сл.37. Дистрибуција на ретките елементи и ретките земји во вулканските карпи од околината на Алшар

Од анализата на содржината и дистрибуцијата на REE во вулканските карпи од Алшар може да се заклучи дека збогатеноста на лесните ретки земји укажува на потеклото на магмите од континенталната кора, и дека тоа ја одвојува од толеитските базалти. Слабо нагласениот минимум на Eu како и јасно истакнатиот минимум на Dy укажува на процесите на фракционирањето на примарната магла, како и на нејзината контаминација со карпите од горната и долната кора (Лепиткова, 1995).

ОСНОВНИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА ВУЛКАНСКИТЕ КАРПИ

Плиоценските вулкански карпи се појавуваат во вид на субвулкански интрузии кои имаат дајковски карактер и / или мали интрузии, и како експлозивен вулкански материјал. За разлика од миоценските вулканити, овие се помлади и се свежи и се помалку зафатени со процеси на хидротермални алтерации.

Табела 26: Хемиски состав на латитите од Алшар
(Лепиткова, 1995)

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	57.28	57.43	57.77	56.30	57.20	59.32
TiO ₂	0.72	0.77	0.75	0.70	0.68	0.70
Al ₂ O ₃	17.29	17.41	17.68	17.31	18.00	17.90
Fe ₂ O ₃	5.60	5.84	5.73	5.20	5.62	5.25
FeO						
MnO	0.06	0.08	0.06	0.06	0.06	0.10
MgO	1.89	1.60	2.00	3.21	1.80	1.66
CaO	4.42	4.23	5.35	5.18	4.68	5.07
Na ₂ O	4.01	4.10	4.31	3.65	4.15	3.65
K ₂ O	5.60	5.70	5.45	4.82	5.53	4.01
P ₂ O ₅	0.57	0.51	0.50	0.44	0.51	0.52
H ₂ O	2.30	2.30	1.10	3.14	1.95	1.56
SUMA	99.74	99.97	100.7	100.01	100.18	99.74

	7	8	9	10	11
SiO ₂	59.65	56.86	56.90	57.12	58.30
TiO ₂	0.81	0.90	0.88	0.83	0.85
Al ₂ O ₃	18.12	17.70	17.90	17.49	17.01
Fe ₂ O ₃	5.38	5.30	5.32	5.48	4.73
FeO					
MnO	0.10	0.10	0.10	0.09	0.10
MgO	1.78	1.88	1.98	2.01	2.12
CaO	4.87	5.12	4.95	4.88	5.60
Na ₂ O	3.79	4.01	3.95	3.88	4.12
K ₂ O	4.11	5.10	4.75	4.80	4.98
P ₂ O ₅	0.50	0.48	0.44	0.47	0.56
H ₂ O	1.20	2.60	2.90	2.88	1.50
SUMA	100.31	100.05	100.01	99.93	99.81

Овие карпи подетално ги прикажува Лепиткова (1995).

Латити, фенокристалите се представени со клинопироксени, андезини, поретко и биотит кој е сместен во основната маса од санидин, андезин, Fe-Ti оксиди и апатит.

Латитите се најчести вулкански карпи во наоѓалиштето Алшар. Нивните хемиски карактеристики се прикажани во Табелата 26 .

Трахити, се карактеризираат со нивната холокристалесто порфирска структура во која фенокристалите се представени со санидин, плагиоклас, амфибол и биотит. Основната маса се состои од микролити на истите минерали. Хемискиот состав на трахитите од наоѓалиштето Алшар е прикажан на Табелата 27 .

Табела 27: Хемиски состав на трахитите од Алшар
(Лепиткова, 1995)

	1	2	3
SiO ₂	61.90	62.30	62.08
TiO ₂	0.70	0.65	0.72
Al ₂ O ₃	17.80	18.01	17.23
Fe ₂ O ₃	4.60	4.80	4.65
FeO			
MnO	0.10	0.09	0.09
MgO	1.30	1.39	1.35
CaO	4.72	4.30	4.18
Na ₂ O	4.01	3.61	3.85
K ₂ O	4.30	4.10	4.15
P ₂ O ₅	0.50	0.50	0.50
H ₂ O	0.85	0.88	1.11
SUMA	100.78	100.63	100.63

(Индуктивно сврзана плазма, ICP method)

Дацити и **андезити** се појавуваат само местимично. Нивниот хемиски состав е прикажан на Табелата 28 .

Дацитите се состојат од фенокристали како што се андезин, биотит, хорнбленда а спорадично и кварц и санидин кои лежат во основна маса составена од микролити на андезин и санидин, како и местимично кварц, биотит, хорнбленда, апатит и Fe-Ti оксиди.

Табела 28: Хемиски состав на андезит и дацит од Алшар
(Лепиткова, 1995)

	1 (андезит)	2 (дацит)
SiO ₂	61.17	65.50
TiO ₂	0.53	0.58
Al ₂ O ₃	15.91	16.45
Fe ₂ O ₃	4.68	3.43
FeO		
MnO	0.04	0.10
MgO	1.24	1.49
CaO	3.37	3.84
Na ₂ O	3.82	2.33
K ₂ O	0.24	3.50
P ₂ O ₅		0.24
H ₂ O	4.77	6.79
SUMA	98.31	98.97

Андезитите се многу ретки во наоѓалиштето Алшар. Тие се одликуваат со присуство на помала количина на алкалии отколку латитите и трахи-андезитите.

СТРУКТУРНИ КАРАКТЕРИСТИКИ

Раседите и раседните зони во наоѓалиштето Алшар се групирани во три главни низа врз основа на нивниот правец на протегање (Percival, 1990): С-СИ 20 И, С 35 - 50 И, и С 40 - 50 З. Само во северниот дел доминира една серија на раседи со правец на протегање И-З.

Најголем дел од раседите се маркирани со тектонски бречирања, паралелни стратиграфски соодноси, топографски дисконтинуитети како и забележително зголемување на интензитетот на хидротермалните алтерации долж овие структурни дисконтинуитети (Percival, 1990).

Една главна структурна зона е формирана кон север, долж долината на реката Мајдан. Во источната страна на оваа структура се формирале грабенасти изданоци со значително силифицирани карпи (туфозен доломит и др.), кои се местимично минерализирани. (Сл. 38 и Сл. 39)

Неколку раседи со правец на протегање кон СИ се идентифицирани во подземните работи за експлоатација на антимон. Овие раседни структури ја контролираат локализацијата на минерализацијата на антимон.

Многу од овие структури покажуваат линиско движење при смолкнување, додека трагот на раседот е всушност зона на смолкнати и искршени карпи во ситнозрнеста супликава основна маса. Тие содржат голема количина на глиновита материја (Percival, 1990).

На Сл. 40 е прикажан скица на распоредот на литостратиграфските членови во централниот дел на наоѓалиштето.

СРЕДИНИ НА МИНЕРАЛИЗАЦИЈА

Локализацијата на минерализацијата просторно е поврзана со средини кои се карактеризираат со зголемена порозност и пропустливост, кои се поврзани со раседни структури и зони на раседнување во околината на субвулканско-интрузивните тела. Такви коси надолжни рудоносни структури резултирале од движење и смолкнување од линиски тип кои се најчесто представени со бречирани карпи во ситнозрнеста супликава основна маса.

Зголемената порозност и составот на туфовите се погодна средина за движење на хидротермалните флуиди и внесување на сулфиди и злато.

Друга погодна средина е порозната и пропустлива основна зона која се формирала како хоризонт долж тријаската ерозиона површина која е дебела 5 до 10 метри (Percival, 1990), (Сл. 41)

Карбонатните карпи како што се доломитите и мермерите се исто така погодна средина за одлагање на минерализациите во Алшар.

Како заклучок можеме да кажеме дека минерализацијата на Sb-As-Tl-Au е сместена во тријаските карбонати (доломити и мермери), терциерните вулканити и вулкано-седиментната серија (туфозен доломити).

СТРУКТУРНА КОНТРОЛА

Положбата на рудните тела е целосно контролирана од раседите кои имаат голем агол долж кои хидротермалните флуиди се движеле нагоре и притоа се одвивале минерализациските циклуси. Не може со

сигурност да се каже дали еден или повеќе раседи служеле како патишта за движење на хидротермалните рудоносни флуиди во погодна литолошка средина во која се одвивале одлагањето на рудата.

МАГМАТСКА КОНТРОЛА

Иако просторниот сооднос помеѓу субвулканските интрузии и минерализацијата во централниот дел на наоѓалиштето Алшар е очигледен, сепак времето помеѓу интрузивните процеси и минерализацијата на Sb-As-Tl-Au не е точно одредено. Познато е само дека некои фази на минерализација, посебно на пиритот, се случиле долж контактот со хидротермално изменетите латити и дека тој настанал после интрузивната фаза. Оваа е докажано со подземните рударски работи на антимонот. Сепак постои голема веројатност дека минерализацијата генетски е поврзана со повеќе фазни сувулканско-хипоабисални интрузивни настани.

АЛТЕРАЦИИ НА ОКОЛНИТЕ КАРПИ

Хидротермалните алтерации на матичните карпи и распореденоста на фациите на алтерации детално се опишани од Percival (1990) и Боев и Серафимовски (1990).

Најзначајни фации на алтерации се силификацијата и аргилитизацијата. Силификацијата главно преовладува во централните и јужните делови на наоѓалиштето, додека аргилитизацијата заедно со силификација е присутна во северниот дел, на пример рудното тело Црвен Дол.

Различни облици на силициски минерали се депонирале во различни периоди во текот на времетраењето на хидротермалниот систем.

- Целосно заменување на доломитот и туфозниот доломит со микрокристалести силициски минерали (Сл. 42). Декалцификацијата се карактеризира со одстранување на калцитот и доломитот со кисели раствори во услови на стабилноста на пиритот. Во широкото распространетите карбонатни карпи кристалестите силициски минерали ги исполнуваат слободните меѓупростори. Оваа одлагање на силициските минерали се случило за време на ладењето на хидротермалните флуиди. Силификацијата е прилично интензивна појава и често преминува во цаспероиди.

Северно од централниот дел на наоѓалиштето силификацијата опаѓа во интензитетот, што резултира со опаѓање на количината на антимон и злато.

- Формирањето на кварцни жици, жилички и стокверк-жилички (во претходно силифицираните карпи, во цасперодите и силифицираните туфови) за време на етапата на минерализација.

Аргилитизацијата се формирала главно над и латерално од туфовите и туфозните доломити. Интензитетот на алтерацијата се движи од слабо заменување со глиновити минерали па се до целосно разбивање на текстурата на матичната карпа во пропустлива изменета матична карпа. Изменетите туфови содржат мешавина на каолинит, илит, ситно зрнест кварц, јарозит, зелени оксиди и гипс.

Мали појави на анкеритизација се откриени местимично во доломитите (рудно тело Црвен Дол , Балиќ-Жуниќ, 1993).

Распореденоста на фациите на хидротермалните промени е карактеристично зонарна од силифицираното јадро кое постепено латерално поминува во аргилитизација. Локално силификацијата е измешана со аргилитски изменетите карпи.

Внесувањето на импрегниран пирит / маркасит во вулканските карпи и туфозните доломити (на пример Црвен Дол, ниво 800) може да се смета за специфична фација на хидротермални алтерации.

Супергени алтерации: Овој вид на алтерации е широко распространет во наоѓалиштето Алшар, а во себе ги вклучува следните процеси и продукти:

- Оксидацијата на железото и до извесен степен антимонот, и сулфидите на арсен, а локално и талиумските сулфосоли, резултира во создавање на шешири составени од жолтеникаво-кафеави оксиди на лимонит-манган измешани со аргилитски глини. Тие се формирале во околината на минерализацијата, (Сл. 43).

Лимонитот и јарозитот се продукт на трансформација на примарните сулфида на железото, додека антимонитот се преобразува во сервантит, стибиконит и др. Арсенските сулфида се преобразуваат во скородит, арсенолити и др., измешани се со лимонит, местимично оксиди на манган, аргилитски глини и микрокристалест кварц. Некои од најново откриените талиумски минерали како што е доралшаритот се формирале во процесот на супергенета алтерација на примарните талиумски минерали (Балиќ-Жуниќ и др, 1993).

- Аргилитската алтерација е главно процес кој следува по оксидацијата на примарните сулфида, кога сулфурната киселина како спореден производ ги зафатила матичните карпи. Производите од овие

процеси се представени со глини кои содржат големи количества на лимонит и оксиди на манган, а локално и концентрации на остатоци на сулфиди.

- Незнатното латеритско распаѓање на магматските и седиментните карпи (главно се одвивало во туфовите и туфозните доломити) укажува на топлата и влажната клима после минерализацијата.

ГЕОХЕМИСКИ АНОМАЛИИ

Поволните средини за одлагање на рудата во Алшар се представени со аномални концентрации на антимон, арсен, злато, сребро како и талиум. Во текот на 1987 - 1988 година од страна Геолошкиот завод од Скопје и истражувачката компанија Насау беше извршено геохемиско опробување по мрежа (Хаџи Петрушев 1987, Percival, 1990).

Мрежата за опробување беше развиена во 25 профили со правец на протегање исток-запад со меѓусебно растојание од 50 метри во правец С-Ј. Примероците беа собрани на растојание од 20 метри по должината на профилите. Беа собрани вкупно 288 примероци.

Геохемиското испитување на примероците беше сконцентрирано главно во централниот и јужниот дел на наоѓалиштето, каде во подземните рударски работи беше откриена минерализација на антимон и злато. резултатите од геохемиските истражувања на антимон, сребро и злато се дадени на сликите, 44, 45, 46 .

Од прикажаните карти за геохемиските аномалии може да се заклучи дека областа јужно од главниот рудник за антимон покажува високи аномални концентрации на антимон и злато. Аномалиите на антиом и злато се окружени со голема аномалија на арсен. Таквата зона е долга преку 1.2 километри.

Неколку зони се иницираат во северниот дел од подземните рударски работи за антимон, се до Црвен Дол, кои содржат геолошки и геохемиски индиции за минерализација во подлабоките делови.

МИНЕРАЛИЗАЦИЈА

Наоѓалиштето Алшар се состои од неколку рудни тела и бројни појави кои сите се карактеризираат со специфични асоцијации на метали и минерални состави.

Минерализацијата на Sb-As-Tl-Au се појавува во зона која е скоро 3 км долга и 200 до 300 метри широка (Сл. 47).

Морфоструктурни типови на минерализација. Неколку посебни типови на минерализација се појавуваат во наоѓалиштето Алшар, вклучувајќи :

- минерализирани, бречирани зони формирани долж контактите помеѓу субвулканските интрузии и доломитити и / или туфозните доломити или долж зони на смолкнување во карбонатните карпи и / или силифицираните туфови.

- масивни леќи од руда на реалгар кои се појавуваат во карбонатни карпи и кои поминуваат во минерализација од стоквркен тип. Масивна сулфидна минерализација, главно пирит / маркасит, местимично ги зафаќа косо наведнатите раседни зони на смолкнување. Масивни сулфидоносни цаспериоди се појавуваат местимично само како мали леќи.

- минерализиран систем од жилички и раседи се појавува во туфозниот доломит и трајските доломити.

- Импрегнациона минерализација, главно антимонитска, пирит / маркасит и злато, се појавува: (а) како слоевити тела долж контактот помеѓу базалниот дел на вулcano-сидиментниот туфозен доломит и / или туфовите и долните тријаски карбонатни карпи, (б) во силифицирани вулканити (со различно количество на аргилитизација), и (с) како обемен ситно имрегниран пирит-маркасит и антимонит во цаспериодите, локално пропратен со сулфида на арсен и талиумски минерали.

Рудните тела најчесто се појавуваат како коси залегнати леќи, кои имаат неправилен облик, местимично како рудни столбови. Голмината и формата на овие рудни тела зависи од граничните вредности.

- Систем на тенки, до 10 сантиметри широки, субпаралелни жици на аурипигмент во рудното тело Црвен Дол кај нивото 800 метри .

Асоцијација на метали. Главните компоненти на метали во наоѓалиштето Алшар се Sb, As, Tl, Fe, S, Au пратени со помали количини на Hg, Ba, како и трагови на Pb, Zn, Cu, U, Th.

Збогатувањето со злато во наоѓалиштето Алшар се поврзува со збогатувањето со силициумовите минерали, додека збогатувањето со талиум се поврзува со зголемените концентрации на волатили како што се As, Sb, Hg, S.

Рспореденоста на рудните метали и нивните степени на концентрација покажуваат латерална зоналност (Сл. 47). Оваа зоналност не е јасно дефинирана и постои извесен степен на премин меѓу зоните.

- Во северниот дел на наоѓалиштето преовладуваат As, Tl пратени со помали количини на Sb локално траги од жива и злато. Средните содржини во минерализацијата на рудното тело на Црвен Дол се: As - 6 % ; Tl - 0.3 % ; Sb - 0.08 % ; Au - 0.2 ppm (Јанковиќ и Јеленковиќ, 1994).

- Во централниот дел од наоѓалиштето преовладуваат Sb, Au, но исто така имаме и значајни содржини на As, Tl, помалку Ba, Hg и трагови на Pb. Рудните тела содржат 2 - 3 % Sb ; 2 % As ; 0.4 % Tl ; 3.5 ppm Au ; 435 ppm Ba.

На Сл.48 се прикажани варирањата на содржините на талиумот, антимонот и арсенот во некои рудни тела истражени со подземни рударски работи во централниот дел на наоѓалиштето.

- Јужниот дел на наоѓалиштето се карактеризира со тоа што во него преовладува минерализацијата на злато пропратена со различни количини на арсен.

Минерални асоцијации. Составот на минералите во рудните тела на наоѓалиштето Алшар во целина сèуште не е доволно познат, освен во рудното тело Црвен Дол. Тоа рудно тело е предмет на систематски истражувања во рамките на поранешниот проект ЛОРЕКС со примена на најсовремени лабораториски техники. Резултатите од тие истражувања се досега публикувани во поголем број на трудови (Frantz, 1994, Frantz et al. 1994, El Gorersy and Pavicevic, 1988, Palme et al. 1988, Balic-Zunic et al. 1993, и др.).

Додека многу геохемиско-минералошки и металогенетски карактеристики на рудното тело Црвен Дол се детално опишани, минералната парагенеза на централниот и јужниот дел на наоѓалиштето Алшар е помалку проучена (Иванов, 1965). Оваа е главна причина што

сегашните познавања на минералогијата, геохемијата и металогенијата на централниот и јужниот дел на наоѓалиштето се сметат само за прелиминарни.

На Сл. 49 се прикажани геолошките, алтерациските и минерализациските односи во северниот, централниот и јужниот дел од наоѓалиштето Алшар.

Рудните тела на Алшар се составени од примарни и секундарни минерали.

Досегашните истражувања, како и делумната експлоатација на наоѓалиштето Алшар биле концентрирани во два дела. Во централниот дел се наоѓаат подземни рударски истражни работи на антимон, во кои е вршена експлоатација на руда на антиом со зголемена содржина на арсен и злато, а во северниот дел (Црвен Дол и поткоп 25) била ископувана арсенска руда со зголемена содржина на талиум.

Јужниот дел од наоѓалиштето во кој доминира златото и антимонот треба допрва подетално да се истражи.

Овој преглед на минерализацијата во наоѓалиштето Алшар е концентриран на главните рудни тела и тоа во централниот и северниот дел од наоѓалиштето. треба да се нагласи дека тие се разликуваат не само во однос на асоцијацијата на минералите и обемот и степенот на концентрацијата на металите туку и во поглед на матичните карпи, фазиите на хидротермалните алтерации, контролните фактори на минерализацијата како и во однос на степенот на лабораториските истражувања на рудните тела.

Рудното тело Црвен Дол беше многу детално истражено во рамките на проектот ЛОРЕКС, додека минералогијата и геохемијата на рудните тела на централниот дел на наоѓалиштето се познати на пониско ниво и тоа во рамките на проектот за истражување на антимон и злато. Поради тоа понатамошните детални истражувања во поглед на познавањето на минералогијата, геохемијата и металогенијата на централниот дел се неопходни.

1. Рудник за антимон - арсен - злато во централниот дел на наоѓалиштето

Неколку рудни тела со различна големина се откриени со три главни поткопи на нивоата 800, 745, и 823 (Сл. 50) и со неколку поднивои и коси простории. Направени се и неколку дијамантски длабински дупчења. Рудната минерализација се протега помеѓу нивото 852 и нивото 775. Вертикалниот дијапазон на минерализацијата

надминува 180 м, широчината на минерализираните зони се движи во рамките на 20 до 50 метри (Сл. 51).

Рудните резерви на утврдени, веројатни и можни количини изнесуваат околу 500 000 тони со 2.5 % Sb, 1.4 % As, 0.1 % Tl и 2 г / т злато.

Во Табелата 29 е прикажан хемискиот состав на разни типови на руда.

Табела 29: Хемиски состав на разни типови на руда од
наоѓалиштето Алшар (метода ICP, во %)

	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-10
Pb	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cu	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Zn	0.008	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.02	0.015	0.015	0.028
Ni	0.006	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Sb			5.11							
Mo	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
As	2.29	0.076	0.006	30.52	31.75	27.81	24.68	23.28	23.66	11.1
Cd	0.006	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Co	0.006	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Fe	33.35	1.76	0.26	0.36	0.08	0.15	17.21	14.16	16.15	20.61
Mn	0.06	0.003	0.01	0.01	0.01	0.001	0.39	0.32	0.14	0.28
S	48.54	2.3	1.05	18.83	50	50	29.48	27.67	28.09	28.14
Se	0.005	0.05	0.05	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Tl	0.21	0.017	0.017	0.52	0.21	0.067	2.71	3.49	2.53	3.7

A-11 Масивен пиритско-маркаситски агрегат

A-12 Маркаситски имрегнции во силифицираната карпа

A-13 Антимонитска руда

A-14 Кристали на аурипигмент и реалгар

A-15 Аурипигмент и реалгар со лорандит

A-16 Масивни агрегати на реалгар

A-17 Реалгар со Fe талиумски минерали со пирит, арсенопирит, маркасит

A-18 Реалгар и аурипигмент со Fe талиумски минерали, пирит и маркасит

A-19 Реалгар и аурипигмент со Fe талиумски минерали, пирит и маркасит

A-10 Реалгар и аурипигмент со Fe талиумски минерали, пирит и маркасит

Минералниот потенцијал на антимон во централниот дел се оценува на 800 000 тони руда (ископана руда и присутни резерви).

На Сл. 52 се прикажани обликот, големината и средните содржини на антимон, арсен и талиум во нивото 799м. Рудните тела се оконтурени

на база на систематското земање на примероците а како гранична вредност е земена содржината од 0.5 % на Sb .

Содржините на антимон се движат во границите од трагови па се до 10 %. Содржините на арсен се многу ниски, но локално масивните сулфидни тела на реалгар содржат од 8 до 10 % As. Содржината на талиумот е варијабилна, од трагови па се до 0.5 %. Во нивото 839 содржината на талиумот варира од 100 па до 2000 ppm, пропратен со 0.93 % As и 1.10 % Sb (интервал од 35 метри).

Матичните карпи се во основа силифицирани доломити кои поминуваат во цаспериоди.

Минерален состав на рудата; рудата се состои од бројни минерали како антимонит, реалгар, пирит, марказит како најчести минерали, пропратени со помали количини на арсенопирит, аурипигмент, самородно злато, местимично пецит, магнетит, бравоит и бројни талиумови минерали како што се лорандит, врбаит, рагенит, пикополит, пиеротит, парапиеротит и др. (списокот на талиумските минерали сеуште не е завршен), потоа Sb-Pb сулфосоли (фалкманит, физелит), цинабарит, барит и др.

На Сл. 53 е прикажана прелиминарната низа на таложење на минерали во рудните тела на централната зона.

Треба да се нагласи дека списокот на одредените минерали во оваа антимонитска цаспериодина зона сеуште не е конечен.

Табела 30: Хемиски состав на антимонитот

(метода - електронска микросонда, Боев и др. 1993)

	K	Z	A	F	ZAF	ATOM	WT	NORM
						%	%	%
Cu-K	0.001	0.979	1.109	1.000	1.086	0.18	0.17	0.18
Fe-K	0.000	0.953	1.237	0.999	1.179	0.00	0.00	0.00
Zn-K	0.000	0.962	1.085	1.000	1.044	0.00	0.00	0.00
As-L	0.000	1.016	2.801	0.995	2.835	0.00	0.00	0.00
Sb-L	0.597	1.082	1.088	0.999	1.178	38.58	70.40	70.48
Au-L	0.000	1.185	1.002	1.000	1.188	0.00	0.00	0.00
Ag-L	0.000	1.034	1.246	0.965	1.245	0.00	0.00	0.00
S-K	0.220	0.876	1.536	0.984	1.326	61.24	29.31	29.34

Елементите во трагови (во ppm) кои се идентификувани во антимонитот изнесуваат Табела 31 (Боев и др. 1993).

Антимонитот е најзначаен минерал на антимонот. Тој се појавува импрегниран во ситнозрнестата микрокристалеста основца маса на кварц. Местимично тенки жилички на антимонит се формирале долж пукнатинките и тенките раседни зони во силно силифицираните карпи - даспериодите. Во некои шуплини антимонитот се појавува во вид на кристални агрегати или пак во вид на многу добро изразени крупни кристали (Сл. 54). Антимонитот локално се појавува во неправилно обликувани ситни до кристалести маси во даспериодите.

Содржината на антимонот во антимонитската руда се движи од 0.5 % па до преку 10 до 15 % а просечно изнесува 2 до 3 %.

Хемискиот состав на антимонитот одреден со помош на електронска микросонда е прикажан на Табелата 30. (Боев и др. 1993)

Табела 31: Елементи во трагови во антимонитот во ppm
(метода-масена спектрометрија, Боев и др. 1993)

Be	0.4	Ca %	> 0.1	Zr	3
Cl	20	Ni	200	Si %	> 0.1
Fe %	> 0.1	Rb	20	Cr	10
Se %	> 0.1	Pb	10	Ga	4
Sn %	> 0.1	Na	60	Nb	0.5
B	40	Ti	100	P	400
K %	0.1	Cu	10	Mn	50
Co	10	Y	1	As %	> 0.1
Sr	6	Mg %	> 0.1	Mo	10
Tl	100	V	10		
F	700	Zn	30		

Подетални хемиски податоци кои се однесуваат на елементите во трагови во антимонитите од централната и јужната зона се дадени во Табелата 32.

Реалгар; обично се депонирал после антимонитот. Тој се појавува во кристали или пак во кристални агрегати кои ги исполнуваат тенките раседни зони (Сл. 55), но на места тој формира и масивни рудни тела со неправилен облик. Матичните карпи во кој се појавува се обично изменети во ситнозрнести минерали на глина и серицит помешани со лимонит, јаросит, оксиди на манган, гипс и помало количество на кварц (Percival i Radtke, 1994).

Табела 32: Хемиски податоци за антимонитот од централната и јужната зона на наоѓалиштето Алшар во пшм (Percival and Radtke, 1994)

	1	2	3	4	5	6
AU	479	345	184	81	549	1240
Ag	< 0.2	3.9	< 0.2	< 0.2	< 0.2	1.0
As	313	84	331	135	153	170
Bi	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Co	1	7	7	< 1	< 1	4
Cr	15	74	24	33	17	40
Cu	7	152	88	2	2	5
Fe %	0.23	0.67	0.34	0.08	0.35	0.18
Hg	2.22	16.8	3.48	1.82	2.54	2.91
Mn	25	165	1	2	3	145
Mo	3	2	9	2	10	4
Ni	< 1	< 1	94	< 1	< 1	< 1
Pb	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Sb	M	M	M	M	M	M
Te	14.5	> 100	5.8	< 0.2	< 0.2	55.6
Tl	100	70	> 100	6	45	> 100
W	22	21	< 20	24	23	< 20
Zn	12	29	34	2	6	23

M - макро елемент

Испитувањата се направени во Bodar Gleg, Sparks Nevada. Анализите на злато се направени со методата на купелација (дадени со плб); Hg, Te, Tl се направени со атомска абсорпција. Сите друге елементи се направени со ICP методата.

Реалгарот е главен носител на арсенот во рудата. Неговата содржина во рудата варира од трагови па се до 5 до 8 % As, но обично содржината се движи во интервалот од 1.5 до 2.5 %. Составот на реалгарот е прикажан во Табелата 33(Боев и др. 1993)

Табела 33: Хемиски состав на реалгарот
(метода - електронска микросонда, Боев и др. 1993)

	K	Z	A	F	ZAF	ATOM	WT	NORM
						%	%	%
Cu-K	0.002	1.0.19	1.018	0.855	0.889	0.22	0.26	0.26
Fe-K	0.000	0.990	1.058	0.953	1.000	0.00	0.00	0.00
Zn-K	0.000	1.003	1.012	0.803	0.816	0.00	0.00	0.00
As-L	0.665	1.048	1.028	0.997	1.074	51.65	71.48	71.37
Sb-L	0.000	1.121	1.225	0.997	1.370	0.00	0.00	0.00
Au-L	0.000	1.239	0.957	1.000	1.186	0.00	0.00	0.00
Ag-L	0.000	1.070	1.488	0.998	1.591	0.00	0.00	0.00
S-K	0.144	0.905	2.178	0.999	1.972	48.13	28.42	28.37

Елементите во трагови во реалгарот од подземните рударски работи се прикажани во Табелата 34 (Percival i Radtke , 1994).

Табела 34: Хемиски состав на реалгарот (Перцивал и Радтке 1994)

	1
AU	1 - 61
Ag	< 0.2
As	M
Bi	< 5
Co	< 1
Cr	1 - 19
Cu	3
Fe %	0.4 - 1.55
Hg	0.86 - 4.6
Mn	9 - 28
Mo	1
Ni	< 1
Pb	5
Sb	> 2000
Te	0.2 - 36
Tl	15 - 38
W	< 20
Zn	4 - 17

M - макро компонента

Испитувањата се направени во Bodar Gleg, Sparks Nevada. Анализите на злато се направени со методата на купелација (дадени со ппб); Hg, Te, Tl се направени со атомска абсорпција. Сите друге елементи се направени со ICP методата.

Аурипигмент; обично е сраснат со реалгарот, но неговото количество значително заостанува зад количеството на реалгарот. Тој често е измешан со аргилитската алтерација, но спорадично формира и крупни кристални агрегати.

Содржината на елементите во трагови во аурипигментот се дадени во Табелата 35(Percival i Radtke, 1994).

Пирит, маркасит, мелниковит; се најраспространети сулфиди кои локално формираат рудни тела, главно од мал обем. Коломорфните структури се широко распространети (Сл. 56).

Табела 35: Хемиски состав на аурипигментот (Percival i Radtke 1994)

	1
AU	125
Ag	< 0.2
As	M
Bi	< 5
Co	< 1
Cr	1
Cu	1
Fe %	0.23
Hg	3.76
Mn	31
Mo	< 1
Ni	3
Pb	< 2
Sb	6.25
Te	12.4
Tl	75
W	< 20
Zn	2

M - макро компонента

Испитувањата се направени во Bodar Gleg, Sparks Nevada. Анализите на злато се направени со методата на купелација (дадени со ппб); Hg, Te, Tl се направени со атомска абсорпција. Сите друге елементи се направени со ICP методата.

Пиритот се појавува во субедрални импрегнирани зрна, често пати како крупни кристали , или агрегати на крупно зрнести кристали. Спорадично жилички на пирит и пирит-кварц ја сечат основната маса составена од микрокристалест кварц. Ретко многу мали анхедрални зрна на пецит се појавуваат зафатени во пиритски сраснувања (Percival, Radtke,1994). Основната маса содржи ситно зрнест арсенопирит, антимонит како и маркасит.

Маркаситот главно се сретнува во вид на поголеми маси или пак во вид на паралелни жили. Тој е многу чест минерал кај многу цаспероидни типови на руда.

Талиумски минерали; Иако геохемијата и минералогичката на талиумот од централните рудни тела не се доволно испитани, докажано е дека овие рудни тела содржат не само концентрации на талиум, туку тука постојат и поголем број на минерали на талиум од кои некои се досега идентифицирани.

Лорандит; е најчест минерал на талиумот во наоѓалиштето Алшар (Krenner, 1894). Тој се појавува во тесна врска со реалгарот, а поретко со аурипигментот. Тој местимично формира крупни агрегати и / или поединечни кристали (Сл. 57). Депонирањето на лорандитот обично се случувало после кристализацијата на реалгарот и аурипигментот.

Врбаит; се појавува во вид на мали кристали во асоцијација со реалгарот и аурипигментот (Жежек, 1912). Агрегатите на реалгарот, аурипигментот и кристалите на врбаитот со променливи големини се сретнуваат во хидротермално изменетите доломити и туфозни доломити. Неговото депонирање се одвивало после депонирањето на сулфидите на арсенот.

Рагенит; (Laurent i dr, 1969), се појавува во асоцијација со пиритот или пак како псевдоморфоза по пикополитот (Сл.58). Неговото место во прагенетската низа на минерализацијата не е сосема јасно. Рагенитот местимично е заменет со лорандит.

Пикополит; (Johan i dr., 1970) се појавува во асоцијација со рагенитот и реалгарот. Тој се јавува во раелгар окружен со рагенит.

Рагенитот и пикополитот како талиумски минерали од системот на $Tl - Fe - S$ се многу блиску асоцирани со пиритот. Се чини дека рагенитот и пиритот имаат потекло од заеднички материјал, најверојатно пикополит со преземање на сулфур. Wang (1993) ја индицира можноста за инконгруентен распад на пикополитот во $TlFeS_2$ и FeS на температура од $384^{\circ}C$. Пиритот кој е продукт на распадот на пикополитот е богат со талиум. Рагенитот најчесто се појавува онаму каде што има големо количество на лорандит, а е редок таму каде што доминира реалгарот.

Треба да се очекува да бидат идентифицирани и други минерали од $Tl-Fe-S$ системот (Јанковиќ, 1993). Потребни се натамошни истражувања со цел да се појаснат условите на наталожувањето како и положбата на $Tl-Fe$ сулфидите во прагенетската низа на минерализацијата во централниот дел на наоѓалиштето Алшар. Во моментот, критичниот фактор кој влијае во распореденоста на талиумот во овој систем се чини дека е апсорбирањето на талиумот во $Fe -$ сулфидните гелови, со изоморфизам кој игра второстепена улога. Дел од пирит / маркаситот кој кристализирал од колоидни раствори покажува силно збогатување со талиум (маркасит со 300 до 900 ppm на талиум).

Парапиротит; (Johan i dr., 1975), е единствениот минерал кој е досега идентифициран од системот Tl - Sb - S во наоѓалиштето Алшар. Тој се појавува во асоцијација со реалгарот во кристали кои се големи по неколку милиметри а се појавува местимично.

Симонит; (Engel i dr., 1982), е единствениот минерал кој досега е идентифициран од системот Tl - Hg - As - S. Тој ретко се среќава во наоѓалиштето и неговото место во парагенетската серија на минерализацијата неј јасно.

Ребулит; тој е еден од најновите минерали на талиум кои се откриени во оваа деценија. Се појавува во вид на кристали кои се по боја темно сиви и имаат метален сјај и кафенкасто црвен огреб (Сл 59). Ребулитот се појавува во асоцијација со реалгарот, симонитот и други талиумско живини сулфосоли.

МИНЕРАЛИЗАЦИЈА НА ЗЛАТО

Минерализацијата на злато се појавува во централниот и јужниот дел од наоѓалиштето Алшар (Сл. 47). Епитермалната руда е од имрегнациско метасоматски тип. Прегледот на главните карактеристики на минерализацијата на злато е даден од страна на Percival и др. (1990 / 1992) и Percival i Radtke (1990, 1994).

Минерализацијата на злато се појавува во мезозојските доломити, во цаспероидите долж раседите и во неуедначената зона помеѓу предтерциерните карпи и туфозните доломити во која има појава на жилички на кварц, како и во терциерните туфозни доломити. Златото се појавува во ситни зрна (микронско до субмикронско) и честички и покажува голема асоцијативност со антимонитот и силициумските минерали.

На Сл. 45 е прикажана распореденоста на златото на површината на теренот (на база на геохемики истражувања). Концентрации на злато исто така се пронајдени и во подземните рударски работи во централниот дел од наоѓалиштето. На Сл. 60 се прикажани содржините на злато во разни подземни истражни работи во централниот дел на наоѓалиштето Алшар.

Треба да се спомене дека и покрај тоа што минерализацијата на злато е слична на Карлинскиот тип, таа се разликува од типично Карлинскиот тип на наоѓалишта од западниот дел на САД по релативно младата плиоценска старост, присуството на минерализацијата во

вулканитите и седиментните карпи и големото количество на талиум како во минерализираните карпи така и во карпите кои содржат минерали на талиум.

До сега се одредени три тип на руди на злато (Percival и др. 1990, 1992) и Percival and Radtke (1994).

Во Табелата 36 се прикажани хемиските податоци за рудите на злато од наоѓалиштето Алшар.

Цаспероидна руда; се појавува во терциерните туфозни доломити и силифицираните вулкански туфови, во мезозојските карбонатни карпи, како и во и по должината на неуедначените зони на раздвојување.

Овој тип на руда се формирал со скоро целосна замена на првобитните карпи со внесување на хидротермални силициумски минерали. Минералниот состав се состои од самородно злато, во смалена количина на марказит, пирит, антимонит, реалгар, аурипигмент и As-Sb-Tl-Hg сулфосоли.

Содржината на златото варира помеѓу 0.3 и 3 г / тон.

Табела 36: Хемиски состав на рудите од Алшар
(Percival и др., 1990)

	1	2	3	4	5	6
Au (g/t)	3.81	3.75	4.20	2.91	2.30	2.46
Ag (g/t)	3.92	0.30	4.48	1.68	0.56	1.40
As (ppm)	7900	6500	7800	10400	750	6400
Sb (ppm)	2500	580	69000	2300	220	450
Tl (ppm)	30	430	950	1400	41	450
Hg (ppm)	13	12	7.3	4.3	12	15
Cu (ppm)	5	5	na	5	5	5
Pb (ppm)	5	10	na	10	5	10
Zn (ppm)	25	30	na	5	5	25
Ba (ppm)	110	na	na	na	na	na

Анализите се направени во Minig Laboratory, Sparks Nevada. Златото и среброто се одредени со методата на купелација. Другите елементи се одредени со метод на атомска абсорпција.

na - не е анализирано

1 - силифицирана руда во доломитите; 2 - цаспероидна руда;
3 - антимонитски цаспероид во нермааномерностите; 4 - арсенска руда во туфозните доломити; 5 - силифициран туф; 6 - глиновито алтерисан туф

Силициските руди се депонирале и во туфовите и во доломитите кои биле заменети со хидротермални силициски минерали. Златоносната руда, посебно она во туфовите, се карактеризира со појава на бречирани зони и формирање на кварцен штокверк. Содржината на сулфидните минерали како што се пирит, антимонит, маркасит и реалгар е пониска од онаа во минерализираните цаспероиди.

Содржината на златото се движи од 0.5 до околу 2 г / т.

Арсенска руда на злато, се појавува во аргилитски променетиот туфозен доломит и туф. Примарниот минерален состав ги вклучува, покрај златото, реалгар, аурипигмент, маркасит и талиумски минерали. Оваа руда се појавува над и латерално од цаспероидниот и силицискиот тип на руди.

Рудата содржи големо количество на арсен (до 10 % As) и 1 до 3 г/т злато, и променливо количество на талиум (од трагови до 0.25% Tl).

НЕКОИ АСПЕКТИ НА ГЕНЕЗАТА

Тука ќе биде даден краток преглед на генетските аспекти на централниот и јужниот дел на Алшар на база на расположивите податоци. Дополнителните целосни испитувања како теренски така и лабораториски, слични на оние направени во рудното тело Црвен Дол се потребни заради поцелосно разбирање на еволуцијата на рудата. Рудоносните флуиди и контролните фактори за депонирањето на минералните асоцијации во овој дел од наоѓалиштето се главните чинители на генетскиот модел.

Извор на рудните метали; На база на изотопниот состав на оловото, Frantz и др., (1990) заклучиле дека оловото во хидротермалните раствори во рудното тело Црвен Дол води потекло од околните карпи (вулканити). Многу е веројатно дека е тоа случај и во централниот и јужниот дел на наоѓалиштето Алшар.

Изотопните вредности на сулфурот ($\delta^{34}\text{S}$) за сулфидите на Алшар се движат од + 0.351 до - 5.601 % , средна вредност - 2.214 % за антимонит; од - 1.640 до - 3.770 % , средна вредност од - 2.214 за реалгарот и аурипигментот, додека за маркаситот таа вредност изнесува - 6.840 % (Серафимовски и Боев, 1990 / 91). Овие податоци укажуваат на тоа дека сулфурот е од вулканогено порекло.

Рудоносни раствори; Недоволната испитаност на течните инклузии во Централниот дел на наоѓалиштето не овозможува поцелосно да го одредиме составот, температурата и салинитетот како и Ph вредноста на рудоносните раствори.

Хидротермалниот систем во централниот и јужниот дел од наоѓалиштето вклучува Sb, As, Tl, Au, Hg, Ba, елементи во трагови како што се Ag, Pb, Zn, Cu како и разни форми на силициумски минерали.

Јасно е дека многу големи количества на силициумови минерали биле внесени во наоѓалиштето со хидротермалните флуиди. Повеќе од 20 000 тони на антимон, околу 15 000 тони арсен и околу 500 тони на талиум (количеството на злато сеуште не е одредено) се депонирале само во веќе откриените рудни тела.

Металоносните хидротермални флуиди имале кисел карактер на почетокот на нивното фракционирање, со висок фугацитет на сулфурот. Помалите појави на самороден сулфур како и траговите на солфатарната активност укажуваат на кисели хидротермални флуиди.

Покрај јонските раствори, колоидните раствори одиграле значајна улога во формирањето на рудните тела во централната зона.

Транспорт и таложеење; Златото, антимонот, арсенот и талиумот најверојатно биле пренесени како комплексни јони (бисулфиди) од кисели сулфиди со низок салинитет и под слабо редукциони услови.

Депонирањето на металите како сулфиди и / или сулфосоли можело наједноставно да биде поттикнувано од презаситеноста која настанала како резултат на опаѓањето на температурата и промената на хемискиот состав на растворите во интеракцијата со околните карпи (мешањето со други раствори се чини дека нема значење, но исто така е можно).

Улогата на секундарното вриење во депонирањето не е целосно одредена. Постои веројатност хидротермалните флуиди да вриеле на температура од 120 до 160°C и на мала длабочина (помала од 500 метри) ослободувајќи пареа, CO₂ и H₂S, кое резултирало во покачување на Ph и депонирање на рудата (Јанковиќ, 1993). Подобро толкување на депонирањето од колоидни раствори бара подетални истражувања.

Депонирањето на рудата во наоѓалиштето Алшар е тесно поврзано со структурните и литогеохемиските карактеристики на средините низ кои се движеле металоносните флуиди. Навлегувањето во реактивна литолошка средина, како што е доломитот, ќе предизвика нагло депонирање на рудата поради интеракцијата со хидротермалниот

раствор. На тој начин чистиот доломит е јасна геохемиска бариера за киселите рудоносни хидротермални раствори со S^{2-} слободни јони. Рудните тела кои се формирале во такви процеси главно се карактеризираат со краток интервал на минерализација и тие се лоцирани кај или близу до контактот на доломитот со магматските карпи-латити.

Од друга страна, силифицираните доломити кои се трансформирале во цаспериоди, туфозните доломити и фелзитските туфови заедно со аргилитизацијата представуваат средини кои се малку реактивни во интеракција со металоносните флуиди. Таквите средини овозможуваат прилично голем интервал на движење на металоносните раствори долж раседите со изразен висок агол и долж бречираните зони. Депонирањето на рудата долж таквите структури се случувало во интервал кој надминува 150 до 200 метри. Спорадично рудните тела се лоцирани близу до латитската интрузија на централниот дел на наоѓалиштето.

Во двата случаеви депонирањето на рудата се одвивало под услови на стабилност на пиритот.

Депонирањето на сулфидите на железо, често пати од колоидни раствори, било следено од таложење на арсенопирит, сулфосоли на Sb-Pb, реалгар, аурипигмент и Tl - сулфосоли. Местоположбата на депонирањето на златото и односот со другите сулфиди не е проучувана (освен што некои појави на пецит се познати во пирит).

Создавањето на рудните тела генетски е поврзано со субвулканско-хипоабисалните интрузии со калко-алкален состав. Времето на интрузивните настани и минерализацијата не е одредено со сигурност.

На Сл. 61 е прикажан шематски модел на минерализацијата во централниот дел на наоѓалиштето Алшар.

РУДНИК ЗА As-Tl ЦРВЕН ДОЛ

Оваа рудно тело лежи во северниот дел на Алшар (Сл 62). Тое беше отворено со два поткопи и тоа пот. 25 на ниво 753 метри. во западниот дел, и поткоп 21 на ниво 823 метри на источната страна (Сл. 63). Минерализацијата е истражувана со подземни рударски работи на три ниво и тоа: 753, 802 и 823 метри кои се меѓусебно поврзани со вертикални рударски простории, окна. Најзначајна минерализација се појавува блиску до влезот на поткоп 21 и вертикалното окно (Сл.64).

Табела 37: Хемиски анализи на матичните карпи од рудникот Црвен
Дол (метода - неутронска активација, Frantz и др., 1994)

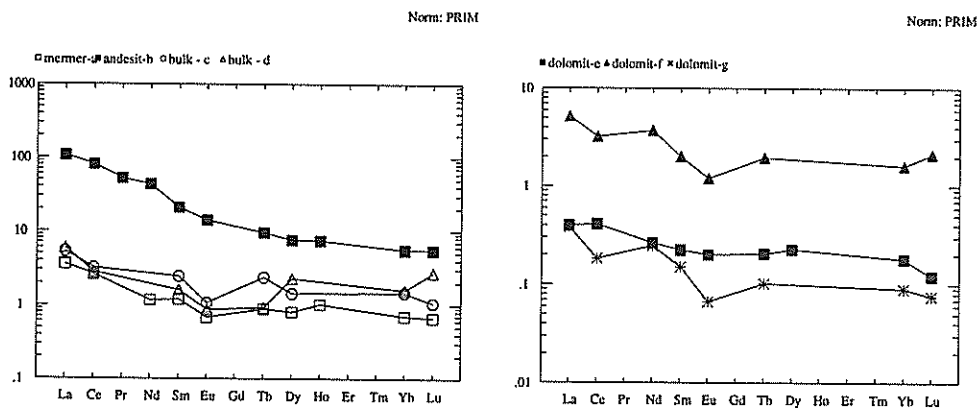
елемент %	a мермер	b андезит	c булк	d булк	e доломит	f доломит	g доломит	h мермер
Mg	d.l	d.l	d.l	d.l	8.700	d.l	13.00	d.l
Ca	37.10	10.10	13.70	d.l	21.45	17.60	24.37	39.70
Fe	0.2260	2.890	9.130	21.10	0.1170	5.900	0.0253	0.0583
(ppm)								
Na	47.80	6230.0	98.70	75.30	103.0	62.20	83.50	41.30
Cl	d.l	d.l	d.l	d.l	< 80.00	< 900.0	51.00	d.l
K	229	18700	880.0	720.0	166.0	340.0	43.80	139.0
Sc	1.070	7.260	2.930	1.510	1.200	2.690	0.3700	0.2430
Cr	6.450	8.800	51.00	49.10	4.500	10.00	3.600	3.200
Mn	450	1220.0	11500	4350.0	392.0	5620.0	66.50	201.0
Co	1.440	5.810	1435.0	1470.0	0.4800	18.30	0.6700	0.2800
Ni	< 7.000	< 40.00	4340.0	4150.0	d.l	59.00	< 5.000	< 2.000
Cu	< 6.000	< 170.0	< 100.0	< 400.0	< 60.00	< 200.0	< 15.00	< 4.000
Zn	20.00	96.00	54.00	200.0	9.300	115.0	6.300	1.800
Ga	0.3200	18.60	< 2.000	< 30.00	d.l	d.l	d.l	0.1200
As	210	53.80	51600	82300	3040.0	36000	197.0	45.60
Se	13.20	< 0.2000	d.l	2.500	< 0.4000	< 0.3000	< 0.2000	< 0.0300
Br	< 0.2000	< 0.5000	< 2.000	d.l	0.3900	d.l	0.3200	0.1230
Rb	< 2.500	127.0	< 15.00	< 70.00	< 2.000	< 3.000	< 0.5000	1.100
Sr	68.00	285.0	< 120.0	< 150.0	70.00	90.00	41.00	116.0
Zr	d.l	200.0	d.l	< 150.0	d.l	d.l	d.l	< 3.000
Mo	0.8000	2.000	40.00	120.0	d.l	7.000	< 0.1500	0.2400
Ag	d.l	d.l	d.l	d.l	0.6500	d.l	d.l	< 0.0500
Cd	d.l	d.l	d.l	d.l	2.000	d.l	d.l	0.1600
In	d.l	d.l	d.l	< 0.2000	d.l	d.l	d.l	d.l
Sb	1.370	< 0.2000	16.70	32.80	0.1000	36.00	0.0640	0.9690
Cs	1.350	39.00	11.12	25.20	0.2000	7.060	0.0860	0.2900
Ba	11.00	1110.0	< 70.00	< 500.0	d.l	< 60.00	< 10.00	6.900
La	2.260	67.30	3.340	3.700	0.2500	3.250	0.2400	0.860
Ce	4.120	128.0	5.000	4.400	0.6500	5.100	0.2900	1.820
Pr	d.l	13.00	d.l	d.l	d.l	d.l	d.l	0.1300
Nd	1.400	51.80	d.l	d.l	0.3200	4.500	< 0.3000	0.5600
Sm	0.4750	8.310	0.9700	0.6400	0.0890	0.800	0.0660	0.1730
Eu	0.1020	2.090	0.1600	0.1300	0.0300	0.1800	0.0130	0.0302
Gd	d.l	d.l	d.l	d.l	d.l	d.l	d.l	0.1300
Tb	0.0860	0.9300	0.2300	< 0.0900	0.0220	0.1900	0.0130	0.0180
Dy	0.5280	4.990	< 0.9400	< 1.500	< 0.1500	< 2000	0.0740	0.1200
Ho	0.1500	1.100	d.l	d.l	d.l	d.l	d.l	0.0280
Yb	0.3100	2.440	0.6500	< 0.7000	0.0800	0.7100	0.0460	0.0760
Lu	0.0440	0.3680	0.0730	< 0.1800	0.0080	0.1400	0.0052	0.0110
Hf	0.0760	6.100	< 0.4000	< 0.3000	< 0.0500	0.0750	0.0130	0.0390
Ta	< 0.0200	0.9100	< 0.2200	< 0.2000	< 0.0300	< 0.0500	< 0.0250	0.0230
W	1.490	< 2.000	< 1.000	d.l	d.l	9.300	0.0630	0.9000
Ir	< 0.0025	< 0.0050	< 0.0085	d.l	< 0.0020	d.l	d.l	< 0.0003
Au	0.0017	0.0020	< 0.0080	d.l	1.098	0.0210	0.0897	0.0006
Hg	d.l	d.l	< 1.5000	6.600	0.1400	2.900	< 0.0700	0.2600
Tl	d.l	d.l	< 10.00	d.l	d.l	4500.0	< 400.0	d.l
Th	0.2430	61.50	< 2.50	< 0.4000	0.0660	0.1900	0.0370	0.2700
U	0.6000	9.200	4.400	< 2.000	0.1300	3.970	0.0540	0.4500

Локална геологија; локалитетот на Црвен Дол е составен од карбонатни карпи (доломити, варовници / мермери) кои се интродуирани со субвулканско тело, хидротермално многу променето, така што е многу тешко веродостојно да се одреди неговиот состав. Карпата содржи фенокристали од санидин, кварц и биотит. Основната маса главно се состои од калиски фелдспат и кварц и таа би можела да представува латит / кварцалатит (Јеленковиќ и Павичевиќ, 1994) а од страна на Frantz (1994) оваа карпа е наречена риолитски туф.

На Табелата 37 се прикажани анализи на матичните карпи од внатрешноста на рудникот Црвен Дол направени со неутронска активација (Frantz и др. 1994).

Податоците кои се прикажани во Табелата 37 се од особен интерес при разгледување на примарните извори на металите кои подоцна биле мобилизирани и концентрирани во рудното тело на Црвен Дол. Содржината на талиумот во карбонатните карпи но и во туфовите (интрузивното тело) е ниска, додека содржината на арсенот е висока (можно е дека тој потекнува од хидротермалните раствори). LL елементите како што се В, К, Rb, Cs, Ba, Sr се многу збогатени во однос на примитивната мантија, посебно Cs (Frantz, 1994).

Спајдер дијаграмите на ретките земји на алтерисаните субвулкански карпи, околниот мермеризиран варовник и доломитите, покажуваат збогатување на лесните ретки земји се до фактор 100 нормализирани во однос на С 1 хондритите (Сл. 65, Frantz, 1994).



Сл. 65. Спајдер дијаграм за примероци од внатрешноста и надворешноста на рудникот Црвен Дол. Примероците се нормализирани со С 1 хондритските вредности на Palme и др., 1981

МИНЕРАЛИЗАЦИЈА; три типа на нискотемпературна минерализација се откриени досега од кои секој има јасна геохемиска црта и минерален состав.

- масивна руда на реалгар кој поминува во стокверк се формира во доломитот, близу или долж контактот со субвулканската интрузија. Спорадично руда со висока концентрација се појавува и долж бречираните зони (Сл. 63 и 64). Оваа рудно тело е отворено во нивото 823 и е истражено со кратки пречници и две вертикални простории (окна). Рудното тело содржи околу 6000 тони руда со содржината на компонентите од : As - 8 % ; Sb - 0.09 % ; Tl - 0.35 %, Hg - 45 ppm ; Au - 0.1 ppm. Ова рудно тело се наоѓа на околу 30 метри под сегашната површина. Главниот минерал е реалгарот, а покрај него се појавуваат пирит, маркасит, аурипигмент и минерали на талиум.

Табела 38: Главни елементи и елементи во трагови во реалгарот од рудникот Црвен Дол (метода INAA, Frantz и др., 1994)

Елементи	Реалгар
Fe %	< 0.05
As	57.33
Tl	< 1.2
Sb	0.00243
Na ppm	< 30
K	< 1300
Sc	< 0.04
Cr	69.8
Mn	< 4.00
Co	< 4.00
Ni	d.l
Cu	d.l
Zn	< 30
Ga	< 30
Se	24.2
Mo	< 80
Cd	d.l
In	d.l
Cs	2.5
La	d.l
Sm	< 1.2
Eu	< 0.08
Yb	< 0.7
Lu	< 0.1
Ta	< 0.5
W	< 50
Hg	< 1.00
Th	< 0.35
U	< 8

d.l. - под детекцискиот лимит,

< - горен лимит

Реалгар; во себе на повеќе места зафаќа лорандит и маркасит. Реалгарот се појавува во кристали, често пати со големи димензии, но се појавува и во форма на мисивни агрегати и леќи. Тој обично е сраснат со аурипигментот (Сл. 66) и честопати во себе содржи и лорандит. На некои места, реалгарот се сретнува како цемент во гелските маркасити.

Во Табелата 38 е прикажан составот на главните елементи и елементите во трагови во реалгарот од рудникот Црвен Дол (Frantz и др., 1994).

Самородно сребро; се појавува спорадично во реалгарот (електриум).

Аурипигмент; се појавува во масивни форми (Сл. 66) како мали агрегати сраснати со реалгарот, но локално тој образува плочести минерали.

Маркасит и пирит; тоа се широко распространети минерали и основна карактеристика им е таа дека имаат коломорфни текстури, особено маркаситот.

Маркаситот се појавува во кристални форми, но често пати зрната на маркаситот се заоблени. Некои зрна на маркасит се состојат од јадро, тенок раб и глобули на состав богат со арсен (Frantz и др., 1994). На Табелата 39 е прикажан составот на маркаситот од Црвен Дол.

Табела 39: Состав на маркасит (ЕДС) од поткоп 21 во локалитетот Црвен Дол (Frantz и др., 1994)

Теж. %	јадро	раб	глобула
As	-	-	71.73
Fe	47.59	48.20	24.64
S	52.81	51.80	3.63
Total	99.86	100	100.01
Formula			
As	-	-	2.17
Fe	1	1	1
S	1.933	1.870	0.25
Total	2.933	2.872	3.42
	FeS2		FeAs2

Глобулите кои се богати со арсен, кои го опкружуваат маркаситот имаат стехиометриски состав од 24 % на Fe, 71.73 % на As и само трагови од S (3.64 %). Frantz и др. (1994) овие глобули ги опишале како лелингит.

Деталните истражувања на минералните асоцијации на рудата од страна на Frantz и др. (1994) открија присуство на минерална фаза чиј состав одговара на арсенолит (As_2O_3). Тој се појавува внатре во кристалите на реалгарот (Сл.67). Оваа минерална фаза е веројатно секундарна творба и е производ на оксидацијата на елементарниот арсен или од алтерациите на реалгарот. Процесот на оксидацијата може да се случувал за време на депонирањето на реалгарот, во текот на првата фаза на минерализацијата.

Минерали на талиум; Масивното рудно тело од реалгар во Црвен Дол содржи бројни минерали на талиум од кои некои се откриени неодамна. Списокот на минералите на талиум сеуште не е завршен.

Tl - As - S систем

Лорандит	$Tl As S_2$ (Krenner, 1884)
Бернардит	$Tl As_5 S_8$ (Pasava et al., 1989)
Фангит	$Tl_3 As S_4$ (El Goresy / Павиќевиќ, 1988)

Лорандит; е најчест минерал на талиумот. Лорандитот се појавува блиску асоциран со реалгарот и поретко со аурипигментот, а локално и со маркаситот (Сл.68). Спорадично тој образува крупни агрегати и / или поединечни кристали.

Лорандитот од Црвен Дол содржи бројни елементи во трагови, чии содржини се прикажани во Табелата 40.

Бидејќи голем ефект на продукцијата на атоми на ^{205}Pb , имаат реакциите на неутрино со талиумските минерали во Алшар, потребно е подетално да се одреди застапеноста на елементите како што се Pb, U, Th во талиумските минерали посебно во лорандитот (Табела 41-43).

Во Табелите од 41 до 43 се прикажани концентрациите на Pb, U и Th во лорандитот, реалгарот и аурипигментот. Неколку мерења на концентрацијата на овие елементи се досега завршени:

1. Frantz и др. (1990) ги презентираат резултатите од нивните истражувања на лорандитот од Црвен Дол (Табела 41).

Табела 40 : Главни и елементи во трагови во лорандитот и пратечките минерали во рудникот Црвен Дол (метода INAA)

Елементи	ФП 11	ФП 12	ФП 13
Fe %	0.196	0.059	0.126
As	20.53	19.72	19.56
Tl	62.70	57.50	60.35
Sb	0.0379	0.0278	0.0258
Na ppm	40	< 30	37
K	< 650	< 310	< 500
Sc	< 0.03	< 0.01	0.046
Cr	15	20	23
Mn	48	9	58
Co	< 1.5	< 0.4	< 0.8
Ni	< 500	< 35	< 40
Cu	d.l	< 300	< 1000
Zn	d.l	< 6	< 10
Ga	< 30	< 7	< 15
Se	< 8	< 1.5	< 2.0
Mo	< 15	8.6	< 15
Cd	d.l	d.l	< 100
In	d.l	< 2.5	< 0.20
Cs	d.l	d.l	d.l
La	< 1.00	< 0.43	d.l
Sm	< 0.2	< 0.13	< 0.16
Eu	< 0.14	< 0.07	< 0.03
Yb	< 0.5	< 0.45	d.l
Lu	d.l	< 0.052	d.l
Ta	< 0.3	< 0.15	d.l
W	d.l	< 10	d.l
Hg	1.4	< 0.85	d.l
Th	< 0.4	< 0.16	d.l
U	< 1.0	< 1.0	d.l

< - горна граница

d.l - испод границата на детекција

Табела 41: Концентрација на Pb, U, Th во лорандитот од Црвен Дол

Олово (Pb)	од 0.5 до 2.0 ppm
Уран (U)	од 0.06 до 0.26 ppm
Ториум (Th)	од 0.005 до 0.028 ppm

2. Todt (1988) ги одредил концентрациите на Pb, U, Th во еден идиоморфен кристал на лорандит од Црвен Дол, како и во мали зрна на лорандит. Овие анализи открија некои разлики помеѓу нив (Табела 42).

Табела 42: Концентрација на Pb, U, Th во лорандитот од Црвен Дол (мг/г)

	Pb	U	Th
Кристал	0.79	0.039	0.0092
Мали кристали	2.02	0.150	0.0135

Таквите вредности на концентрацијата на Pb, U, Th се релативно мали и како такви би можеле да се прифатат во експериментите во ЛОРЕКС проектот. Бидејќи концентрациите на Pb, U, Th се важни и во минералите кои се сраснати со лорандитот, Todt (1988) утврдил дека концентрациите на овие елементи и во реалгарот и во аурипигментот се прифатливо ниски (Табела 43).

Табела 43: Концентрација на Pb, U, Th во реалгар и аурипигменти (мг / г)

	Pb	U	Th
Реалгар	0.38	0.74	1.19
Аурипигмент	11.60	0.084	2.64

Некои прелиминарни истражувања по пат на анализа на алфа активација го индицира соодност на оловото / талиумот во вредност од $(5.2 \pm 1.3) 10^6$ (Preisenberger et, al., 1988).

Табела 44: Концентрација на Pb, U, Th во реалгарот од поткопот 823 на Црвен Дол (Frantz и др., 1994)

Реалгар	бр.зрна	теж (мг)	Pb (ppm)	U (ppm)	Th (ppm)	ниво
Rea I	8	50.65	0.018	0.18	0.0017	
Rea II	5	98.70	0.213	0.28	0.0037	
FR 5	12	51.30	0.032	0.134	0.008	823/I/P21
FR 6	21	52.30	0.047	0.078	0.005	
FR 7	44	39.90	0.042	0.11	0.009	
FR 1	1	58.30	0.014	0.04	0.0018	
FR 2	1	152.60	0.0066	0.0017	0.0017	823/I/P21
FR 3	1	140.20	0.01	0.017	0.0058	
FR 4	1	47.00	0.08	0.007	0.002	

Понатамошните истражувања во однос на чистотата на минералот лорандит, во смисол на проектот ЛОРЕКС се во тек.

Во Табелите 44, 45 и 46, се прикажани концентрациите на Pb, U, Th во поедини минерали како што се лорандит, аурипигмент и реалгар земени од поткоп на ниво 823 м (Frantz и др., 1994).

Табела 45: Концентрација на Pb, U, Th во лорандитот и аурипигментот од окното од ниво 823 кон ниво 800 м (Frantz и др., 1994)

Лорандит	бр.зрна	теж (мг)	Pb (ppm)	U (ppm)	Th (ppm)	ниво
РА 7	1	16.30	0.51	0.083	0.109	
РА 8 ♣	1	18.43	0.79	0.039	0.009	823 / 800
LI	1	13.04	1.79	0.186	b.l	
Аурипиг.						
A 1	1	42.21	0.41	0.0102	b.l	
A 2	1	21.11	0.207	0.092	b.l	823 / 800
Аурипиг.	1	13.44	11.60	0.084	2.64	

♣ - Todt (1988); b.l. - испод границата на детекција

Табела 46: Концентрација на Pb, U, Th во лорандитот и аурипигментот од, нивото IV на хоризонт 763 м (Frantz и др., 1994)

Лорандит	бр.зрна	теж (мг)	Pb (ppm)	U (ppm)	Th (ppm)	ниво
FI 1	1	42.20	0.552	0.686	0.0239	
FI 2	1	70.10	2.024	0.174	0.0281	763/IV/P25
FI 3	1	74.00	0.616	0.258	0.0057	
FI 4	1	34.00	1.375	0.169	0.0099	
Аурипиг.						
FA 1	1	64.40	4.09	0.026	0.011	763/IV/P25
FA 2	1	166.10	0.072	0.092	0.0056	
FA 3	1	125.50	0.13	b.l	b.l	

b.l. - испод границата на детекција

Бернардит; се појавува локално во вид на кристали со големина до 1 см. Неоговото место во минералната асоцијација нее потполно јасно.

Фангит; откриен е и прелиминарно опишан од страна на El Goresy и Павичевиќ (1988), но од страна на Вилсон и др., (1993) овој минерал, кој представува Tl-As сулфосол, е откриен во наоѓалиштето за злато Меркур во државата Јута во САД, при што тој ги завршил сите

потребни истражувања кои се неопходни да официјално биде признат како нов минерал.

Фангитот од Црвен Дол наликува на аурипигментот по своите оптички својства (El Gogesy и Павичевиќ, 1988). Тој бил откриен во тенки слоеви околу лорандитот, реалгарот и аурипигментот (Сл. 69). Тој се депонирал во последната фаза на минерализацијата, која ја следела кристализацијата на лорандитот.

Tl - Sb - As - S систем

Досега само два минерала се одредени од овој систем во наоѓалиштето Алшар, тоа се:

Ребулит $Tl_5 Sb_5 As_8 S_{22}$ (Балиќ-Жуниќ и др., 1982)

Јанковиќит $Tl_5 Sb_9 (As, Sb)_4 S_{22}$ (Цветковиќ и др., 1995)
(Libowitzky et. al., 1995)

Јанковиќит; е само еден минерал од системот кој е одреден во Црвен Дол. Тој се јавува во асоцијација со крупно зрнест реалгар и малку антимонит и многу ситен глобуларен пирит.

Јанковиќитот покажува многу сличности со другите Tl-Sb-As и Tl-Sb сулфосоли, како што се ребулитот и парапиеротитот, посебно со ребулитот (Libowitzky и др., 1995).

Покрај наведените талиумски минерали од страна на Rieck (1993) е откриен вајсбергитот ($Tl Sb S_2$). Досега нема податоци за тоа дали овој минерал е откриен во рудникот Црвен Дол.

Со деталните истражувања на минералните асоцијации во рудата од Црвен Дол, Frantz и др., (1994) откриле нов (?) минерал кој представува железно-талиумски арсенат $(Fe_2Tl((As_{0.85}S_{0.15})O_4)_3 \cdot 4H_2O)$. Тој се појавува во радијални агрегати кои растат од едно јадро (Сл. 70), а локално се појавува како коломорфен кога ги исполнува пукнатинките во реалгарот (Сл. 70). Овој минерал често се појавува во асоцијација со силно променетите маркасити. На Табелата 47, е прикажан хемискиот состав на овој минерал.

Табела 47: Состав на Fe-Tl арсенатот (ЕМР), од поткопот 823 м во Црвен Дол (Frantz и др., 1994)

	Радијален тип	Коломорфен тип
Fe (%)	18.36	17.20
Tl	29.27	26.63
As	37.16	39.28
S	4.13	4.03
Total	88.93	87.13
Формула		
Fe	1.31	1.34
Tl	0.56	0.71
As	1.65	2.25
S	0.28	0.29
Total	3.7	4.59

Состав	$\text{Fe}_2\text{Tl}(\text{As}_{0.85}\text{S}_{0.15})\text{O}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}$
--------	---

Многу ниската содржина на сулфурот, релативно ниската содржина на талиумот, големите концентрации на железо и арсен како и траговите на другите елементи со околу 0.1 % (на пример Sb) јасно укажуваат на секундарното потекло на овој арсенат (Frantz и др., 1994).

- стратиформен тип на оруднување (траки и жилички на аурипигмент) , во туфовите / туфозните доломити е формиран под масивниот тип на оруднување представен со реалгар. Оваа оруднување е откриено во нивото 800 метри. Субпаралелните траки формираат зона со широчина од неколку метри. Дебелината на поедините траки на аурипигмент главно се движи од 1 до 2 см.

Аурипигментот е доминантен минерал, реалгарот скоро да и одсуствува. Импрегнации на пирит / маркасит околу аурипигментот широко се распространети (Јанковиќ, 1993).

- импрегнациска Tl - As минерализација во карбонатните карпи, главно доломит, често се сретнува во Црвен Дол, особено во поткоп 25. Реалгарот, спорадично аурипигментот, Tl минералите и пирит / маркасит се главните минерали составни делови на оваа сиромашна минерализација.

До сега овој тип на As-Tl минерализација не е проучуван.

Секундарни минерали; меѓу главните супергени минерали во Црвен Дол досега се одредени гетит, фиброферит (Rieck, 1993), гипс, хорнесит, пикрофармаколит (Rieck, 1993), росенит, стракеит (Rieck, 1993), јаросит, фармакосидерит и доралшарит (Балиќ-Жуниќ и др., 1993).

НЕКОИ АСПЕКТИ НА ГЕНЕЗАТА

Хидротермалниот систем на Црвен Дол вклучува минерали на As-Tl-Fe-S, ретко Sb, трагови од Au и Hg, како и мала количина на силициумови минерали, што во основа се разликува од рудникот за антимон во централниот дел на наоѓалиштето.

Процесот на минерализација се одвивал на мала длабочина во услови на јака оксидација, а под голема фугасност на арсенот и талиумот. Периодот на преовладување на арсенот бил следен од големи концентрации на талиум кои постепено опаѓале се до крајот на депонирањето на примарната минерализација.

Генетскиот модел на минерализацијата во Црвен Дол ги вклучува следните параметри :

1. Основен извор на металите; на база на истражувањата на изотопите на оловото во рудните минерали (лорандит, реалгар, аурипигмент) и вулканитите, можно е да се дојде до заклучок за геолошката историја на As-Tl минералите во Црвен Дол (Frantz и др., 1994).

Во Табелите 48 - 51, се прикажани изотопските состави на оловото во лорандитот, реалгарот, аурипигментот, вулканитите и меремерот / доломитот кои потекнуваат од подземните работи во Црвен Дол (Frantz и др., 1994).

Постојат повеќе модели за објаснување на еволуцијата на оловото во карпите и рудните наоѓалишта. Frantz и др., (1994) го примениле моделот на Stacey and Kramers (1975) кој е двостепен модел и кој го покажува развојот на оловото во континенталната кора во временски интервал помеѓу 4.57 и 3.7 милијарди години од еден извор со единствени соодноси на $^{238}\text{U} / ^{204}\text{Pb}$ (μ) и $^{232}\text{Th} / ^{204}\text{Pb}$ односот од 7.192 и 32.208. На 3.7 милијарди години вредностите на μ и ω биле променети од геохемиските диференцијации (формирање на кората) на 9.735 и 36.837 и останале постојани се до денес.

На Сл. 71 еволуцијата на оловото во континенталната кора е означена со линијата на еволуцијата на Stacey and Kramers.

Табела 48: Изотопски состав на оловото во примероците на лорандит од пречниот ходник I (823 m), Frantz и др., (1994)

Лорандит	Бр. зрна	Теж.(мг)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	ниво
LO 3	25	20.0	38.84	15.76	20.14	
FI 5	36	30.70	38.89	15.81	20.15	823/I/P21
FI 6	54	18.00	38.64	15.69	20.04	
FI 7	78	66.70	39.02	15.76	19.26	
PA 6	1	45.80	27.76	11.25	14.24	

Табела 49 : Изотопски состав на оловото во примероците на реалгар од пречниот ходник I (823 m), Frantz и др., (1994)

Реалгар	Бр. зрна	Теж.(мг)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	ниво
Rea I	5	50.65	38.09	15.63	18.16	
FR 5	12	51.30	38.96	15.97	20.09	823/I/P21
FR 6	21	52.30	37.90	15.75	18.93	
FR 7	44	39.90	38.70	15.68	19.65	
FR 1	1	59.30	36.71	15.40	18.15	
FR 2	1	152.60	38.24	15.52	18.82	823/I/P21
FR 3	1	140.20	37.85	15.68	20.63	
FR 4	1	47.00	36.74	15.74	20.80	

Табела 50: Изотопски состав на оловото во лорандит и аурипигмент од пречниот ходник IV (763 m), Frantz и др., (1994)

Лорандит	Бр. зрна	Теж.(мг)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	ниво
FI 1	1	42.20	38.55	15.71	19.80	
FI 2	1	70.10	38.95	15.76	19.94	763/IV/P25
FI 3	1	74.00	37.81	15.43	19.68	
FI 4	1	34.00	37.34	15.91	22.41	
Аурпиг.						
FA 1	1	64.40	39.01	15.74	19.20	
FA 2	1	166.10	38.72	15.71	19.40	763/IV/P25
FA 3	1	125.50	38.84	15.75	19.52	

Табела 51: Изотопски состав на оловото во мермер, андезит од пречниот ходник I (823 m), и во доломитски мермер од окното (823 кон 800 м), Frantz и др., (1994)

	Парчиња	Теж.(mg)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	ниво
Андезит (б)	1	169.10	39.05	15.71	18.78	
Андезит (б)	1	124.60	38.97	15.68	18.74	823/I/P21
Булк А (ц)	1	52.20	38.40	15.67	20.63	
Булк Д (Д)	2	94.20	38.96	15.85	21.25	
Мермер (а)	2	77.50	38.88	15.81	20.86	
						823 - 800
Доломит (е)	2	180.70	38.72	15.76	20.30	
Доломит (г)	3	197.80	38.69	15.78	20.81	823/800/P21
Доломит (ф)	2	145.30	38.78	15.69	19.25	
Доломит (ф)	2	179.60	38.82	15.75	20.11	

Од прикажаните Табели 48, 49, 50, 51 и Сл. 71 може да се заклучи дека вредностите на субвулканската интрузија која е откриена во поткопот бр. 21, лежат на геохроната на Stacey and Kramers (изохроната со нулта старост минува низ точката на еволуцијата од 3.7 Ga), додека најголем дел од податоците за минералите и примероците на карбонатните карпи се наоѓаат десно од геохроната на Stacey and Kramers, освен крупните реалгари FR1 и FR2 (Frantz и др., 1994). Сите точки се расфрлани околу изотопскиот состав на современата континентална кора (Сл. 71). Frantz и др., (1994) за примероците од Црвен Дол открија временски интегрирано μ ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) од 8.6 и временски интегрирано χ ($^{232}\text{Th} / ^{238}\text{U}$) од 4.2 ($\omega = 35.3$).

Како заклучок тие укажуваат на тоа дека оловото во хидротермалните раствори било мобилизирано од соседните или основните карпи.

Бидејќи ретките елементи во истражуваните карпи во и близу Црвен Дол покажуваат дека содржината на Tl и As во карбонатните карпи е ниска, се чини дека вулканитите се најверојатен основен извор на металите кои биле мобилизирани во хидротермалните раствори.

Изотопниот состав на сулфурот во реалгарот, аурипигментот и лорандитот од Црвен Дол се карактеризира со променливи вредности на $\delta^{34}\text{S}$, кои се движат од - 1.7 до - 5.7 ‰ (Табела 52).

Од овие податоци може да се заклучи дека сулфидниот сулфур има магматско потекло. Ова се смета за дополнителна потврда дека вулканските карпи (кварцлатит / латит) се основен извор за талиумот и другите метали во рудното тело Црвен Дол.

Табела 52: Изотопски состав на сулфурот во минералите со реалгар-лорандит (пречен ходник I, 823 m) и аурипигмент-лорандитска асоцијација (окно што ги поврзува хоризонтите 823 и 800 м) а и во аурипигмент-лорандитската парагенза (пречник IV/763) Frantz и др., (1994)

Примерок	$\delta^{34}\text{S} \text{ ‰ (CDT)}$	релат. застапеност
<i>Пречник I / 823 m</i>		
Лорандит	- 5.7 (135 °C) **	xx
Реалгар	- 1.7 (+ 144 °C до 170 °C)*	xxxx
Маркасит	- 1.7	xxx
<i>окно 817 м</i>		
Лорандит	- 2.1	xx
Реалгар	- 2.6	x
Аурипигмент	- 2.6	xxxx
<i>окно 800 м</i>		
Лорандит	- 2.0	xx
Реалгар	- 2.7	x
Аурипигмент	- 2.2	xxxx
<i>Пречник IV/763</i>		
Лорандит	- 2.0	xx
Аурипигмент	- 2.5	xxxx

xxxx - главна минерализација

xxx - широко појавување на минералите

xx - појава на минерали

x - подредена минерализација

* течни инклузии мерени од страна на Beran и др., (1990)

** течни инклузии мерени од страна на Reick (1991)

CDT - метеоритот на Кањон Дијабло

Состав на хидротермалните флуиди; хидротермалните раствори се карактеризираат со големи концентрации на арсен и талиум. Во Црвен Дол тие внеле околу 5 000 тони арсен и околу 20 тони на талиум како и мали количества на антимон и злато. Хидротермалните флуиди биле сиромашни со силициумови минерали.

Температурата на металоносните раствори се движи од 280/250 до 120 °C. Температурата на хомогенизација во течните инклузии во реалгарот е одредена на 144 до 170 °C (Beran et al., 1990).

Салинитет; на база на податоците за течните инклузии во реалгарот Беран и др., (1990) го одредиле салинитетот на 7.9 до 12.9 еквивалентни тежински % на NaCl .

Некои мали индикации за постоење на хидрокарбонатни инклузии биле презентирани од страна на Беран и др., (1990) за раселгарот. Јагленоводородот најверојатно води потекло од плиоценските седиментни басени во околината.

Начин на транспорт на металите; талиумот и арсенот најверојатно биле пренесувани како комплексни јони од кисели до незнатно алкални флуиди со низок салинитет во оксидациони услови.

Депонирање; депонирањето на арсенот и талиумот се одвивало како резултат на промените на геохемијата во хидротермалните рудonosни флуиди а како последица на нивната интеракција со матичните карбонатни карпи (главно доломит) како и замена на матичните карпи.

Познати се неколку стадиуми на депонирање :

1. На депонирањето на рудните минерали му претходел процес на анкеритизација на доломитот, и аргилитизација на силикатните карпи. Температурата изнесувала помалку од 400°C, а Ph било ниско.

2. Депонирање на сидерит, пирит, маркасит како ситно зрнеста масивна мешавина (Балиќ-Жуниќ и др., 1993). Содржината на талиумот била ниска (0.5 %).

3. Депонирање на глобули на пирит со ниски содржини на арсен. Средината имала нагласен оксидационен карактер.

4. Депонирање на големо количество на реалгар, придружено со депонирање на мало количество на аурипигмент и реалгар, локално многу малку и антимонит.

Температурата била околу 180°C. Содржините на талиумот почнале да се зголемуваат. Поради условите на зголемена оксидација се формирала мала количина арсенолит и веројатно фармакосидерит (Балиќ-Жуниќ и др., 1993).

5. Ова е стадиум на најголеми концентрации на талиум кои резултирале со депонирање на лорандит, следен со депонирање (согласно со опаѓањето на активноста на талиумот) од други талиумови минерали како што се бернадит, фангит, јанковиќит и др.

6. Стадиум на супергени промени кој се карактеризира со:

- силна оксидациона средина
- појава на аморфни железно и манганско сулфатни арсенати како што се фармакосидерит, магнезиски арсенати-хорнесит (со гипс); одсуство или ниско количество на талиум.

- талиумови минерали од јарозитската група се формираде во услови на голема концентрација на талиум. Овде припаѓа еден нов неодамна одреден минерал - доралшарит $(\text{Tl,K})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, Балиќ-Жуниќ и др., (1993). На Сл. 72 е прикажана парагенетската секвенца на примарните минерали во Црвен Дол.

Старост на минерализацијата; на база на истражувањата на $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ на кристали на санидин издвоени од субвулканската интрузија која е откриена во поткопот бр. 21., одредена е староста на 4.2 ± 0.1 милион години (Troesh and Frantzm 1992). Оваа старост на субвулканската интрузија најверојатно представува старост на примарната минерализација на As-Tl во рудното тело на Црвен Дол.

РУДНИ ПОЈАВИ КАЈ СМРДЛИВА ВОДА

Овие рудни појави се наоѓаат на околу 70 до 80 метри повисоко од устието на Јавор Поток во Слива Река. Минерализацијата е представена со темно сив силифициран изданок кој се наоѓа во самиот поток. Изградена е претежно од ситнозрнести сулфидни минерали. Околните карпи се силно хидротермално променети и силно каолинизирани. Хемиските истражувања во основа укажуваат на присуство на Sb, As, Pb, Zn, Hg, Au, Ag.

Рудната појава има жилно појавување со правец на протегање СЗ-ЈИ и тоа од Јавор Поток до Смилево Бачило во должина од 1500 метри. Од десната страна на Јавор Поток постојат стари рударски работи.

Минералната парагенеза на оваа рудна минерализација е следната: антимонит, сенармонтит, стибикотнит, валентинит, кермезит, арсенопирит, реалгар, аурипигмент, маркасит, пирит и др.

Во северо западниот дел од појавата се сретнува и флуорит во асоцијација со оксидни минерали на антимонит. Аурпигментот доминира во ЈИ дел од појавата.

Рудната појава е истражена со шест попречни раскопи во кои се утврдени следните содржини на поедините елементи:

Sb, 0.30 - 5.66 % ; As, 0.15 - 7.94 % ; Zn, 0.12 - 0.20 % ; Au. 0.59 - 1.0 gr./t

Оруднувањето е сместено во гнајсевите во близината на контактот со циполините. Минерализацијата која е од жичен карактер има дебелина од околу 3 метри.

Покрај овие појави, појави на злато и полиметали има и во подрачјето на Асан Чешма, Јеловарник, Мрша и Боулска река. За овие појави не постојат подетални информации освен некои помали индикации кои во основа укажуваат на постоењето на одредени хидротермални активности со кои се поврзани овие минерализации.

РУДНО ПОЛЕ ДУДИЦА

Рудното поле се наоѓа во непосредна близина на границата помеѓу Република Македонија и Грција, на околу 40 км јужно од Кавадарци. Тоа е типична планинска област во која минерализацијата е сместена на надморска височина од 1400 до 2100 метри. Инфраструктурата е многу слабо развиена, а острите зимски периоди ја отежнуваат рударската активност.

Досегашни истражувања; Најновата рударска активност во рудното поле на Дудица е забележана во текот на првата светска војна, кога во 1917 година е експлоатиран самороден сулфур. Оваа производство по својот карактер било краткотрајно и при тоа се произведени помали количини. Помали истражувања се вршени и во периодот од 1920 до 1940 година. Во таа прилика е истражувана не само минерализацијата на бакар туку и оловно-цинковата минерализација (Петуников, 1931).

Во текот на втората светска војна, посебно во периодот од 1942 до 1943 година, Германците вршеле обемни истражувања со рударски работи (поткопи и друго). Во овој период е направена и првата геолошка карта на ова рудно поле (Hiessleitner, 1945).

По неколку незнатни испитувања, вршени повремено во периодот од 1945 до 1970 година, во текот на 1972 година се спроведени систематски геолошко-геохемиско-геофизички истражувања на потесното подрачје на Дудица од страна на тим на геолози од Чехословачка (Hajek, J., and J. Pokorni). За жал резултатите од овие испитувања не се публикувани, туку се прикажани во интерни извештаји.

Покрај рударските истражни работи во периодот од 1940 до 1947 година (вкупно 1497 м) се вршени и истражни дупчења, чија длабочина варира од 50 до 600 метри (дупнатина Г 4), со вкупно 11 дупнатини, односно, 2627 метри.

Геолошки односи

Рудното поле Дудица е изградено од палеозојски шкрилци, горно кредни варовници и доцна терциерни вулкански комплекси.

Палеозојските шкрилци вклучуваат филити во кои се појавуваат интеркалации на серицитски и хлоритски шкрилци, епидотски шкрилци, мермери и циполини како и метаморфисани

кварцпорфири и риолити. Mersie (1973) смета дека шкрилците имаат горно јурска старост.

Преку филитите, аргилошистите и метапесочниците со интеркалации на мермери лежат **горно кредните варовници**. Нивната старост е одредена како сенонска а просторно се сместени во јужниот дел на рудното поле Дудица. Западно од Дудица во овие варовници се наоѓаат наоѓалиштата на никлоносно железо Ржаново и Студена Вода. Моќноста на овие варовници изнесува од 400 до 600 метри. Во нив во близината на субвулканските пробои на плиоценска калко-алкална магма се појавуваат хидротермални промени (метасоматски кварц-цаспериоди)(Сл. 73). Варовниците локално имаат и битуминозен карактер.

Магматски карпи; Средишниот дел на рудното поле Дудица е представен со Плиоценски магматски карпи. Покрај субвулканските интрузии, широко распространети се и пирокластитите. Дебела езерска туфогена покривка е откриена северно од Дудица. Езерските седименти се представени со миоценски јагленосни слоеви врз кои лежат пескливи-глинести седименти. Преку нив лежат туфити со прослојци од лави и игнимбрити.

Магматските карпи се представени со кварцпорфири, гранодиорити и вулкански карпи од латитско-деленитски состав кои се појавуваат во две фази. Кварцпорфирите имаат шкрилеста текстура и се сретнуваат во околината на Конско и Две Уши. За разлика од нив кварцпорфирите во близината на Дудица имаат масивни текстури и се формирале за време на покасните магматски фази.

Мал изданок на гранодиорит се наоѓа во околината на Дудица и е продукт на истите магматски процеси во кои се формирале кварцпорфирите.

Дудица е во тесна парагенетска врска со еден едностран лополит, кој во длабина преминува во дајк, со правец на протегање С-Ј.

Овој дајк ја пробил серијата на Порта. Кон исток во облик на покров ја покрива серијата на палеозојските седименти, додека на запад е пресечен со андезитите од помладата генерација. Лополитот е накнадно испресечен со раседни структури со правец на протегање И - З, долж кои јужните делови се издигнале во однос на северните. Поради тоа во јужните делови горниот дел од лополитот е еродиран и тука тој се манифестира како прав дајк, додека во северните делови кои се спуштени интрузијата го сочувала својот примарен изглед на лополит.

За вулканските интрузии се поврзани и вулканските бречи во доменот на Стара Река, кои се пратени со импрегнации на самороден сулфур. Sprema петрохемискиот состав тие се главно андезити.

Структурни карактеристики; Интрузиите на кварцлатитите се наоѓаат во тесна врска со ринг-радијалните структури.

Раседните структури се маркантно обележје на рудното поле Дудица, посебно во вулканските системи. Тие се концентрирани на површина од околу 1.5 km^2 . Заедно со раседите и пукнатинските системи повремено се создавани и зони на бречирање. Некои од нив се незнатно минерализирани (на пример, околината на Караулата). Неколку раседни структури се одредени до сега; меѓу нив раседите со ЈЗ-СИ правец доминираат, иако раседите со правец СЗ-ЈИ исто така се значајни (Сл. 74). Рудните жици се главно контролирани со раседите со ЈЗ-СИ правец.

Интензивната хидротермална силификација пратена со импрегнации на енергит и пирит се забележува долж поедините раседни зони.

Хидротермални алтерации: Освен хлоритизацијата која е пратена со импрегнации на пирит кој е асоциран со вулканската активност (вулканска пропилитизација) која покрива голема површина, одредени се и следните фации на хидротермални алтерации:

Хлоритизацијата е многу раширена во вулканитите.

Серицитизацијата е доминантна фација во хидротермално изменетите вулканити. Таа е пратена со **каолинизација** и **силификација**. Присуството на **алунитизацијата** заедно со силификацијата и порозни кварцни маси, исто така појава на самороден сулфур, како и аргилитски типови на алтерации можат да укажат на создавањето на **интензивна арлилитска алтерација** и висок сулфидациски систем во рудното поле на Дудица (енергит, пирит, злато).

Карбонитизацијата е исто така развиена. Во подлабоките делови на минерализацијата е појавува и **анхидратизација** која е обично следена со пирит.

Високо сулфидациски процеси (процеси со зголемено влијание на сулфурот) се исто така индицирани со силна силификација, порозни маси, продукти на кисело лужење на вулканските карпи формирани долж раседните зони И-З, СИ-ЈЗ, а посебно со раседните правци ССИ-ЈЈЗ. Спротивно на припилитизацијата, хидротермалната прогресивна аргилитска алтерација се сретнува во вид на тенки зони чија широчина е до 20 метри а должина до 300 метри. Хидротермалните алтерации се развиени на површина од околу 1.5 km^2 .

Прогресивната аргилитска алтерација, вклучувајќи ги порозните хидротермални маси (хидротермално заменување на фенокристалите

со кварц) алунитската замена на фенокристалите и спорадичното појавување на турмалниот (западно од дупнатината Ф-5 и Г-4) би можело да се користи како критериум во истражувањето на минерализацијата на злато.

Начин на орудување; Минерализацијата на бакар во рудното поле на Дудица се појавува како :

- **хидротермални жици** формирани долж раседи главно во вулканитите. Најчесто жиците се тенки, од 0.1 до 0.3 метри широки, а на некои места и до 1.0 метри, но тие обично се кратки (до триесет метри, а само во исклучителни случаи се подолги).

Во поткоп бр. 6 се откриени неколку енергитско-пиритско-кварцни жици чија широчина изнесува од 0.1 до 1.0 метри. На некои места жиците се со различна широчина и се по својот карактер субпаралелни (Сл. 75). Жиците содржат 3 до 5 % на Cu , до 18 г/т Ag , како и трагови на злато (во најголем број на случаи од 0.1 г/т , но во некои места и до 1.1. г/т).

- **Систем на жилички** (на места како издолжени штокови) обично е формиран долж раседите, нивната должина не достигнува неколку метри. Минерализацијата содржи главно 0.5 до 1.5 % Cu . Нема податоци за концентрацијата на злато и сребро.

- **Импрегнациска минерализација** се јавува главно во шкрилците и / или долж контактот со андезитите. На некои места импрегнации на енергит ги опкружуваат кварцните прожилки на масивните енергитски жици (Сл.76). Штокверкно-импрегнацискиот тип на минерализација е утврден главно со дупнатини во подлабоките делови на секторот Мирчевица (порфирска бакарна минерализација). Халкопиритот и пиритот се главни минерали во импрегнациско-штокверкната минерализација. Содржините на бакар во оваа минерализација, утврдена со дупнатини и подземни рударски работи, се движи од 0.2 до 0.5 %. Не се досега вршени одредувања на содржината на сребро и злато во овој тип на минерализација.

Со досегашните истражни работи не е извршено оконтуривање на минерализацијата на бакар како индивидуални рудни тела, а рудните резерви не се пресметани.

Асоцијација на минерали: Минерализацијата во рудното поле Дудица не е систематски истражувана. Некои прелиминарни работи се прикажани од страна на Hiessleitner (1945) и Иванов (1957, не е публикувано).

Со досегашните истражувања се утврдени следните минерали во рудното поле на Дудица: пирит, маркасит, бравоит, енаргит, фаматинит, пиротин, магнетит, борнит, халкопирит, валерит, ковелин, малку галенит, сфалерит, тетраедрит, антимонит, калаверит, прустит, кварц, самороден сулфур, барит, анхидрит и калцит. Списокот на минералите сеуште не е завршен.

Сите овие минерали не се депонирани заедно. Има неколку минерални асоцијации кои се депонирале во различни делови на рудното поле Дудица. Најзначајните морфогенетски типови на минерални асоцијации се следните :

- **Скарновска минерализација**, се појавува во горно кредните варовници, близу до контактот со субвулканските интрузии. асоцијацијата на минерали вклучува малку гранат, властонит, пиротин, магнетит и пирит.

- **Енаргитско (фаматинит) - пиритско - кварцни жици**; Покрај жици енаргитот формира и компактни, масивни издолжени леќи во хидротермално проментите андезити / кварцлатити. Повремено ковелин се појавува заедно со енаргитот, како и трагови на тетраедрит.

Оваа минерална асоцијација е главно концентрирана во централниот дел на рудното поле (поткоп Мирчевица). Концентрацијата на енаргит опаѓа одејќи во подлабоките делови.

- **Асоцијација на халкопирит-пирит**; е широко распространета, особено под нивото на подземните рударски работи (под ниво на 1400м). Вертикално протегање на оваа минерална асоцијација надминува 1000 метри, од надморска височина 1900 метри до надморска височина од 600 м; минерализацијата не е континуирана во тој интервал.

Оваа асоцијација се појавува како штокверкно-импрегнациска минерализација, која наликува на сиромашен тип на бакарна руда и на некои места е импрегнирана со прожилки од кварцни жици во најгорните делови на рудното поле Дудица.

Порфирската бакарна минерализација е сместена под енаргитско-пиритската минерализација.

Анхидридот пратен со силна пиритизација е многу распространет во халкопиритско-пиритската минерализација. Локално анхидритот се појавува како масивни жици со широчина од околу 2 метри. До сега калиска метасоматоза и биотитизација, како и присуство на молибденит не е утврдено. Ако во оваа рудно поле се формирала порфирска минерализација на бакар, тогаш таа мора да е најмалку 800 до 1000 метри под сегашната површина.

Моделот на порфирската бакарна минерализација врз која лежи асоцијација на енаргит-пирит е познат во неколку наоѓалишта во Борската металогенетска зона.

- **Пиритски жици**; Пиритот е најраспространет минерал во рудното поле Дудица. Покрај импрегнациски пирит во вулканитите, тој на некои места формира жици долж силно силифицираните раседи во андезитите. Спорадично пиритот е пратен со халкопирит.

Овие кварц пиритски жици содржат масивен пирит, имаат широчина од околу 0.5 метри, на места поминуваат во леќи и мали неправилни тела во каолинизираните вулканити (поткоп бр. 7). Во покасно формираните тела содржината на бакар е многу ниска (помала од 0.1 % Cu).

- **Кварц-галенитски жици**; се појавуваат на неколку места во рудното поле. Тие често содржат самороден сулфур, како што се појавите близу контактот помеѓу варовниците и хлоритизираниите вулканити во Стара Река (Петуников, 1931).

На северните падини на Дудица галенитот се јавува долж раседите во хидротермално променетите вулканити, пратен од самороден сулфур. Во 1940 година околу 20 тони галенит биле ископани (Heissleitner, 1945). Појавите на оловно-цинкови сулфиди (вториот е многу редок) се чини дека се поврзани со латералниот маргинален дел на порфирската бакарана минерализација на Мирчевица.

- **Самороден сулфур**; Овој тип на минерализација често се појавува во рудното поле на Дудица. Тој е производ на солфатарната активност кај различните нивои на орудување. Најголема концентрација на самороден сулфур е откриена во највисоките нивои на рудното поле.

Појавите на самороден сулфур повеќе имаат генетска одколку економска важност. Во текот на 1917 година околу 20 тони на самороден сулфур биле експлоатирани.

Самородниот сулфур се појавува долж раседите во вид на леќи и неправилни тела. Најголемата појава се наоѓа кај караулата Дудица.

- **Цасперонден тип на минерализација** ; Хидротермалните кварцни маси формирани со заменување на карбонатите (варовник, мермер) во јужниот дел на рудното поле, а кои се наоѓаат над енаргитската минерализација, можат да представуваат значајна епитермална минерализација на злато. Таа минерализација може да се наоѓа во силно силифицирани андезити, кога кварцот ги заменил фенокристалите во услови на висока сулфидизација (зголемена активност на сулфурот).

Досега минерализацијата на злато не е истражувана во оваа средина. Постојат некои информации дека цаспероидите кои се продукт на замена во мермерите на Шаренка содржат 7.2 г/т злато (еден примерок од изданокот); еден примерок од цаспероид формиран со замена во мермерите кои е земен на патот помеѓу кампот на рудникот и караулата Дудица покажува 13.4 г/т злато (Иванов, 1957, не е публикувано). Треба да се свати дека овие вредности не се просечни, но тие во секој случај укажуваат на можноста на постоење на минерализација на злато.

Рудоносната зона во реката Мирчевица е околу 2 км долга а од 500 до 700 метри широка.

Серија на минерали; Депонирањето на поедини минерали и минерални асоцијации се одвивало во неколку фази. Скарновските минерали се најраните производи на депонирањето, следени од пирит, енаргит, фаматинит и ковелин и трагови на самородно злато. Халкопиритот и пиритот се помлади. Мало количество на валерит се појавува како излучување во халкопиритот. Самородно злато и калаверит се формирале во епитермалните средини. Малото количество на тетраедрит е во тесна врска со асоцијацијата на енаргит, пирит и ковелин. Прелиминарниот низ на депонирање на минералите е даден на Сл. 77.

Енаргитот преовладува помеѓу нивоите 1650 и 1259 метри (сегашна надморска височина), додека халкопиритот се протега главно помеѓу нивото 1400 и 700 метри. На Сл. 78 е прикажан провизорен низ на вертикална распореденост на најзначајните минерали во рудното поле Дудица.

Зоналност; Распореденоста на асоцијацијата на минералите покажува зонален распоред како вертикално така и хоризонтално. Во централниот дел на рудното поле минерализацијата на бакар е доминантна (енаргитски жици, штокверкно-импрегнациска минерализација на халкопирит во подлабоките делови) опкружена со сулфиди на Pb-Zn и самороден сулфур.

Вертикалната зоналност се карактеризира со појава на цаспероидна минерализација или силно силифицирани вулкански карпи променети под влијание на многу кисели раствори во горниот дел на минерализацискиот систем, а на места и со појава на самороден сулфур. Во средишниот дел на хидротермалниот минерализиран систем е формирана асоцијација на енаргит, ковелин, пирит која лежи над халкопиритско-пиритската асоцијација од порфирската минерализација на бакар.

Заклучок; Покрај тоа што истражувањата во рудното поле на Дудица се вршат (со прекиди) повеќе од педесет години и направени се бројни поткопи и истражни дупнатини, минералниот потенцијал во овој дел на Кожуф не е целосно одреден. Ова се однесува пред сè на можноста за формирање на економски значајни концентрации на епитермално злато. Сите досегашни истражувања и испитувања не одредија економски значајни концентрации на бакар, а истражувања од аспект на изнаоѓање на економски концентрации на злато не се изведувани. Истражните дупнатини се изведувани во поглед на истражувањата на злато додека лабораториски анализи на злато и сребро не се правени.

Поединечните проби, типот на алтерациите и присуството на високо суфлидациски системи укажуваат на можноста за создавање и концентрирање на злато. Идните истражувања треба да дадат одговор на оваа дилема и целосно да ја дефинираат металогенијата на рудното поле на Дудица.

REFERENCES

- Арсовски, М., 1961:** Општи црти на тектонскиот развој на Пелагонскиот хорст-антиклинориум и неговото место во алпската структура на Македонија Труд. Геол.зав. на НРМ, св. 8, Скопје
- Arsovski, M., Dumurdzanov, N., 1984:** Recent findings of the structure of Pelagonian horst-anticlinorium and its relation with Rodopean and Serbo-macedonien masses. *Geologica Macedonica*, 1, Stip
- Balic-Zunic, T., 1986:** The crystal chemistry of thallium and its role in the mineralogy of Alsar., in " The feasibility of solar neutrino detection with ^{205}Pb by geochemical and accelerator mass spectroscopical measurements " GSI - 86-9, Darmstadt, 39
- Balic-Zunic, T., Scavnicar, S., Engel, P., 1986:** The crystal structure of rebulite *Zt.f.Krist.*, 160, 1/2, 199
- Balic-Zunic, T., Stafilov, T., Tibljas, D., 1993:** Distribution of thallium and the genesis at Crven Dol locality in Alsar., *Geologica Macedonica*, 7, 1, 45-52, Stip
- Beran, A., Gotzinger, M., Rieck, B., 1990:** Fluid inclusions in realgar from Alsar. Int.Symp. on Solar Neutrino Detection with ^{205}Tl ., *Yug.Soc.Nucl. Elem. Part, Phys.*, Dubrovnik, p.42-abs
- Boev, B., Stojanov, R., 1982:** Metamorphism of Ni-Fe ores from Rzanovo-Studena Voda (Yugoslavia) and the zone almpias (Greece), *Macedonica Geologica*, 1982
- Boev, B., 1988:** Petrological, geochemical and volcanic features of volcanic rocks of the Kozuf Mountain., *Doct.Dissert.*, Faculty of Mining and Geology Stip, 195 pp (in Macedonian)
- Boev, B., 1990:** Mikroelementi vo vulkanskite steni od Kozuf Planina XII Kongres na geoložite na Jugoslavija, Ohrid, 1990
- Boev, B., 1990:** Mineraloska studija na fenokristalite od vulkanskite steni na Kozuf Planina, XII Kongres na geoložite na Jugoslavija, Ohrid, 1990
- Boev, B., 1990:** Poteklo na materijalot od koi se formirani vulkanskite steni na Kozuf Planina, XII Kongres na geoložite na Jugoslavija, Ohrid 1990
- Boev, B., Serafimovski, T., Petrov, S., 1990:** Hidrotermalni promeni vo del od naogalisteto Alsar, XII Kongres na geoložite na Jugoslavija, Ohrid, 1990

- Boev, B., 1990:** Starost na vulkanskite steni od Kozuf Planina XII Kongres na geolozite na Jugoslavija, Ohrid, 1990
- Boev, B., Percival, T., 1990:** As-Tl-Sb-Hg-Au-Ba-Mineralization Alsar District, Yugoslavia: A Unique type of Yugoslavian ore deposit International Symposium on Solar Neutrino Detection, Dubrovnik, 1990
- Boev, B., Lepitkova, S., 1991:** Petroloski karakteristiki na vulkanskite karpi od okolinata na Alsar, Macedonica Geologica, 1991
- Boev, B., Serafimovski, T., Lepitkova, S., 1992:** Izotopite na stronciumot vo terciernite magmatski karpi od teritorijata na Makedonija, Geologica Macedonica, 1991
- Boev, B., Lepitkova, S., 1994:** The chemism of biotite from the volcanic rocks of mount Kozuf, Macedonica Geologica, 1994
- Boev, B., Stojanov, R., Denkovski, G., 1993:** Geology of the polymetallic deposit Alshar, Macedonia, Geologica Macedonica, 1993
- Boev, B., Serafimovski, T., Milosavlevic, B., 1993:** Trace elements in some minerals from Alshar deposit, Macedonica Geologica, 1993
- Boev, B., Kovacev, V., 1994:** Ore mineralization types in the Alshar deposit Universitat Salzburg, 1994
- Boev, B., Serafimovski, T., 1996:** General genetic model of the Alshar deposit, Plate Tectonic Aspects of the Alpine Metallogeny in the Carphato Balcan Region, Proceedings of the Annual Meeting of IGCP Project 356. Vol, 1, pp, 75 - 85, Sofija, 1996
- Boev, B., (1988):** Petrological, geochemical and volcanic features of volcanic rocks of the Kozuf Mountain. Doct. Dissert., Faculty of Mining and Geology, Stip, 195 pp. (in Macedonian).
- Boev, B. (1990/91):** Petrological Features of the Volcanic Rocks from the Vicinity of Alshar. - Geolog. Macedonica, 5, 1, Stip, 15-30.
- Boev, B., Serafimovski, T., Milosavljevic, B., 1993:** Trace Elements in Some Minerals from Alshar Deposit. Geol. Macedonica, 7, 41-43, Stip
- Boev, B., Serafimovski, T., (1996):** General Genetic Model of the Alshar Deposit. -UNESCO -IGCP 356, Proceed. Ann. Meeteing, 1, 75-84, Sofia
- Caye, R., Picot, P., Pierrot, R., Permingeat, F., (1967):** Nouvelles Sur la Vrbaite, sa Teneur en Marcure. Bull.Soc.Franc.Min.Crist. 90, 185.
- Cifliganec, V., 1993:** Copper Mineralization in the Republic of Macedonia: Types of Distribution Pattern.- Fac. Min. Geol., Geol. Dept., Spec. Iss. No 1, 303 p, Stip.
- Cvetkovic, Lj., Bornikhin, V. A., Pavicevic, M. K., Krajcinovic, D., Grzetic, I., Libowitzky, E., Giester, G., and E. Tillmans, 1994:** Mineralogy and Petrology, 51

- El. Goresy, A., and Pavicevic, M., (1988):** A new thallium mineral in the Alsar deposit in Yugoslavia.- *Naturwiss.*, 75, 37-39, Springer-Verlag.
- Engel, P., Nowacki, W., Balic-Zunic, T., Scavnicar, S. (1982):** The Crystal structure of simonite, Tl Hg As S .- *Zt. Kristal.*, 161, 159-166.
- Frantz, E., 1994:** Mineralogische, Geochemische und Isotopen- geochemische Untersuchungen der As-Tl-Sulfide in der Lagerstätten Allchar.- *Doct. desert.*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 160 S.
- Frantz, E., Palme, H., Todt, W., El Goresy, A., Pavicevic M., 1990:** Untersuchungen von Spurenelementgehalten in Thallium - und arsensulfiden der Lagerstätten von Allchar (Jugoslawien).- *Beihz.Eur.J. Mineral.*, 2, No.1, 66
- Frantz, E., Palme, H., Todt, W., El Goresy, A., Pavicevic, M., 1994:** Geochemisry of Tl-As Minerals and Host Rocks at Allchar (FYR Macedonia).- *N.Jb.Mineral.Abh.*, 167, 2/3, 359-399, Stuttgart
- Hiessleitner, G., 1945:** Das Enargitvorkommen Dudice in Mazedonian.- *Geol. Bundesanst.*, 1, 2. 53 - 93, Wien.
- Hadzi-Petrusev, B., (1987):** Report on prospecting of primary gold distribution in the Alsar deposit, Kavadarci.-*Int. report.Geol. Inst.*, Skopje (in Macedonian).
- Ivanov, T., (1965):** Zonal Distribution of Elements and Minerals in the Deposit Alshar.- *Symp. Problems of Postmagmatic Ore Deposition*, II, 186-191, Prague (in Russian).
- Ivanov, T., (1986):** Alshar the Richest Ore Deposit of Tl in the World.- *proc. The Feasibility of the Solar Neutrino Detection with ^{205}Pb by Geochemical and Accelerator Mass Spectroscopical Measurements.*, GSI-86-9, Darmstadt, 6 pp
- Jankovic, S., (1990):** Ore Deposits of Serbia.- *Fac. Min.Geol.,Belgrade*, 760 p (in Serbian with extended English Summary).
- Jankovic, S., (1960):** Allgemeine Charakteristika der Antimon- Erzlagestaten Jugoslawiens.- *N.Jb. Min.Abh.*, 94, 506-538
- Jankovic, S., (1979):** Antimony Depsoits in the South-eastern Europe. *Zav. Geolog. Geof. istr.*, A, 37, 25-48, Belgrade
- Jankovic, S., Zaric, P., (1980):** Metallogenic features of the Sb-minerali-zation in the SE Kopaonik (the ore field Rajiceva Gora). - *Zb. rad. Rud. geol. fak.*, Belgrade, 43-56 (in Serbian)
- Jankovic, S., (1982):** Yugoslavia.- in: *Mineral Deposits of Europe*, vol. II, Southeastern Europe, 143-202, *Instr.Min.Metal.*, London.

- Jankovic, S., (1982):** Sb-As-Tl-Ba mineral assemblage of hydrothermally-sedimentary origin, Gümüşköy deposit, Kütahya (Turkey).- in: C.G. Amstutz et. al. eds. Ore Genesis. The State of the Art. SGA, Spec. Publ. 2, 143-149, Springer
- Jankovic, S., (1988):** The Allchar Tl-As-Sb Deposit, Yugoslavia, and its Specific Metallogenic Features.- in: Nolte, E. and Pavicevic, M. eds. Solar Neutrino Detection, Proceed.Int.Conf. on Solar Neutrino Detection with ^{205}Tl and related topics, p.286. North-Holland, Amsterdam
- Jankovic, S., 1993:** Metallogenic Features of the Alshar Epithermal Sb-As-Tl Deposit /The Serbo-Macedonian Metallogenic Province/.-N.Jb.Mineral.Abh., 166, 1, 25-41, Stuttgart
- Jankovic, S., Jelenkovic, R., (1994):** Thallium mineralization in the Allchar Sb-As-Tl deposit.- N. Jb. Miner., Abh., 167, 2/3, 283-297, Stuttgart.
- Jezek, B., (1912):** Vrbait, Ein Neues Thallium Mineral von Allchar in Macedoniaen., Zt. Krystallogr. 51, 3, 365-378
- Johan, Z., Pierrot, R., Schnubel, H.J., Permegeat, F., (1970):** La Pictpaulit TlFe_2S_3 , une Nouvelle espece Minerale.-Bullten Soc. fr. Mineral. Cristallogr., 93, 544-549
- Johan, Z., Picot, P., Kvacek, M., (1975):** La Parapierrotite, un nouveau mineral thallifere d'Allchar (Yugoslavie).-Tscherma's Mineral. Pterogr. Mitt., 22, 200-210
- Krenner, J.A. (1894):** Lorandite, eine neues Thallium Mineral von Allchar in Macedonian.-Math. es term.tud. Ertesio, 12, 473
- Laurent, Y., Picot, P., Pierrot, R., Permegeat, F., Ivanov, T., (1969):** La reguinite TlFeS_2 , une nouvelle esoece minerale et le probleme de l'Allcharite.- Bull.soc.fr.Mineral.Crustallog. 92, 38-48
- Lepitkova, S., 1995:** Petrologic Features of the Volcanic Rocks in the Vicinity of the Alshar Deposit, with Particular Reference to Lead isotopes.- Master Degree Thesis, Faculty of Mining and Geology, Stip, 139 p.(in Macedonian)
- Libowitzky, E., Giester, G., Tillmans, E., 1995:** The Crystal Structure of Jankovite, $\text{Tl}_5\text{Sb}_9(\text{As},\text{Sb})_4\text{S}_{22}$. - Eur.J.Mineral., 7, 479-487.
- Lippolt, H.J., Fuhrmann, U., (1986):** K-Ar age determination on volcanics of Alshar mine/Yugoslavia.-in: Proceed. Workshop on the feasibility of Solar Neurtino Detection with ^{206}Pb by geochemical and mass spectroscopical measurements.- Nolte, E., ed.Report GSI-86-9, Technische Univer. Munchen.
- Locka, A., (1904):** Chemische Analyse des Lorandit von Allchar in Macedonian und des Clandetit von Szomolnok in Ungarn.- Zt.F.Krus.,u.Mineral., 39, 520

- Palme, H., Pavicevic, M., Spettel, B., (1988):** Major and Trace Elements in some Minerals and ore from Crven Dol, Allchar.- Nolte, E. and Pavicevic, M., eds. Solar Neutrino detection. Proceed. Int. Conf. on Solar neutrino Detection with ^{205}Tl and Related Topics. 314-319. North-Holland, Amsterdam
- Pasava, J., Petlik, F., Stumpel, E. F. and Zeemann, J., (1989):** Bernardite, a New Thallium Arsenic from Allchar, Macedonia, with a Determination of the Crystal Structure.- *Minerl.Mag.*,53, 531-538
- Pavicevic, M., 1986:** Introduction in: Proceedings of the Workshop of the Feasibility of the Solar Neutrino Detection with ^{205}Pb by Geochemical and Mass Spectrometrical Measurements. E. Nolte. ed. Report GSI-86-9., Techn. University Munchen (1985).
- Pavicevic, M. K., 1994:** The LOREX Project, Solar Neutrino Detection with the Mineral Lorandite.- *N. Jb. Miner. Abh.*, 167, 2/3, 205-245, Stuttgart
- Percival, T. J. 1990:** Preliminary Geological report on the Alsar District, Macedonia.- Nassau Ltd., Inter. report 44 p.
- Percival, T.J., Boev, B. (1990):** As-Tl-Sb-Hg-Au-Ba Mineralization, Alsahr District, Yugoslavia; A Unique type of Yugoslavian Ore Deposit.- Int. Sympos. On Solar Neutrino Detection with ^{205}Tl , Yug. Soc. Nucl. Elements. *Pert. Phys.*, Dubrovnik (36-37 abst).
- Percival, T.J., Radtke, A. S. (1990):** Carlin Type Gold Mineralization in the Alsar District, Macedonia, Yugoslavia; Eight IAGOD Symposium, Ottawa, Canada, 1990, Program with Abstracts, P.A. 108.
- Percival, T., Radtke A., Jankovic, S., & Dickinson F. (1992):** Gold Mineralization of the Carlin-type in the Alsar district, SR Macedonia, Yugoslavia.- in Y.T. Maurice, ed.Proc. the Eight IAGOD symp.,Ottawa, Canada Proceed.,E. Schweizerbartische Verlag, 637-646, Stuttgart
- Percival. T., Radtke A., 1994:** Sedimentary Rock-hosted disseminated Gold Mineralization in the Alsar District, Macedonia.-*The Cand. Mineralogist*, 32, 649-655
- Petunkov, G., 1931:** Uber ein Blei - und Kupfervorkommen in Süd-Makedonien.- *Mont. Rundschau*, 23, S. 113.
- Preisenberger, E., Korschinek, G., Nolte, E., Moringa, H., 1988:** Determination of Lead concentration in Allchar Lorandite.- in: E NOLTE a.a., eds: Solar Neutrino Detection, Proceed. Int.Conf. on Solar Neutrino Detection with ^{205}Tl and Related Topics, Dubrovnik,Yugoslavia. North-Holland, Amsterdam, p. 266
- Radtke, A., Dickinson F., 1974:** Genesis and Vertical Position of Fine-Grained Disseminated replacement Type Gold deposits in Nevada and Utah, USA.- In problems of Ore Deposition, Fourth IAGOD Symp. (Varna), 1, 71-78

- Rieck, B., 1993:** Famous Mineral Localities: Allchar, Macedonia Mineral. rec., 24, 437-449
- Stacey, J., Kramers, J., 1975:** Approximation of Terrestrial lead Isotope Evolution by a Two-stage Model.-Earth Planet. Sci. Lett., 26., 207-221
- Serafimovski, T., Boev, B., and Mudrinic, C., (1990-91):** Isotopic Composition of the Sulphur in the Sulphides from Alshar.- Geolog. Macedonica, 5,1,165-172, Stip (in Macedonian w.English summary)
- Terzic, S., (1982):** Thallium and Mercury in As-Sb and Pb-Zn Mineral Parageneses of Yugoslavia.- gl.prir. muz., A,37,51-115, Beograd (in serbian, w. English summary)
- Terzic, S., 1982:** Talijum i ziva u arsensko-antimonskim i olovo-cinkovim mineralnim paragenezama Jugoslavija. - Gl. prir. muz., A, 37, 51-115, Beograd.
- Todt, W., 1988:** Isotope Dilution Measurements of Pb, u and Th Concentrations in Lorandite.-in: E.Nolte et al.,eds, Solar Neutrino Detection with ^{205}Tl and Related TOPics, Dubrovnik,Yugoslavia, North-Holland, Amsterdam, 251-252
- Troesch, M., Frantz, E., 1992:** $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Alter der Tl-As-Mine von Crven Dol, Allchar (Makedonien).-Beih.z. eur.J.Mineral.,4, No. 1, 276
- Wang, N., 1993:** The Tl-fe-S System: dry experiments at Low temperatures.- N.Jr.Mineral.,Abh.,166, , 91-97, Stuttgart
- Wilson, J. Gupta, Sen, P. K., Robinson, P. D., Criddle, A. J., 1993:** Fangite, Tl_3AsS_4 , a new Thallium Arsenic Sulphasalt from the Mercury Au deposit, Utah, and revised optical data for gillulyite.- Amer.Mineralogists, 78, 1096-1103

CIP - Каталогизација во публикација
Народна библиотека
"Гоце Делчев" Штип

552.32 : 553.4 (497.17 Alsar)

ЈАНКОВИЌ, Слободан

**Magmatism and Tertiary Mineralization of the Kozuf
Metallogenetic District, the Republic of Macedonia with Particular
Reference to the Alsar Deposit = Магматизам и терциерна
минерализација во Кожуфската металогенетска област во
Македонија со посебен осврт на наоѓалиштето Алшар
/ D-r Slobodan Jankovic, Dr-Blazo Boev, D-r Todor Serafimovski
Штип: Рударско-геолошки факултет = Stip: Faculty of Mining
and Geology. 1997. -262 стр: илустр., табели ; 24 cm. - (Посебно
издание / Рударско-геолошки факултет, Геолошки отсек : бр. 5
= Special Issue / Faculty of Mining and Geology, Geological
Department; = No 5)**

Библиографија: стр. 257-262. = Summary., Тираж: 500

ISBN 9989 - 618 - 05 - 4

1. **БОЕВ, Блажо**

2. **СЕРАФИМОВСКИ, Тодор**

а) Геологија - Петрологија, Балкански Полуостров, Српско-
македонски масив, Алшар

Според мислењето на Министерството за култура бр. 08/1 - 4691/2
од 01.09.1997 год. се плаќа посебна повластена даночна стапка